

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOLU
HARÇLARIN REOLOJİK DAVRANIŞLARININ
VE UZUN DÖNEMLİ DAYANIM-DAYANIKLILIK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Faruk EREN

Ağustos, 2022

İZMİR

**KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOLU
HARÇLARIN REOLOJİK DAVRANIŞLARININ
VE UZUN DÖNEMLİ DAYANIM-DAYANIKLILIK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yapı Malzemesi Programı

Faruk EREN

Ağustos, 2022

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

FARUK EREN tarafından **PROF. DR. BURAK FELEKOĞLU** yönetiminde hazırlanan “**KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOLU HARÇLARIN REOLOJİK DAVRANIŞLARININ VE UZUN DÖNEMLİ DAYANIM-DAYANIKLILIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Burak FELEKOĞLU

Yönetici

.....
Prof. Dr. Selçuk TÜRKEL

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Prof. Dr. Kambiz RAMYAR

Tez İzleme Komitesi Üyesi

.....
Prof. Dr. Sinan Turhan ERDOĞAN

Jüri Üyesi

.....
Doç. Dr. Ahmet BEYÇİOĞLU

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının bir bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2021.KB.FEN.018 numaralı proje hibesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Proje süresi boyunca tez çalışmamı destekleyen Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez aşamasında değerli bilgilerini ve tecrübelerini bana aktaran, bu süre boyunca bana yol göstererek tez çalışmasının gelişmesinde büyük katkı sağlayan ve çalışma ile ilgili çıkan sorunların çözülmesinde her zaman bana yardımcı olan tez danışmanım ve Bilimsel Araştırma Projesi yürütücüsü Sayın Prof. Dr. Burak Felekoğlu'na, deneysel çalışmaların yürütülmesi esnasındaki yardım ve katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Kamile Tosun Felekoğlu'na, Bilimsel Araştırma Projesi sürecinde verdiği desteklerden dolayı Araş. Gör. Dr. Muhammer Keskinateş'e, tez izleme toplantılarına katılarak değerli görüşlerini paylaşan ve tez çalışmamı değerlendiren komite üyeleri Sayın Prof. Dr. Selçuk Türkel ve Sayın Prof. Dr. Kambiz Ramyar'a, tezin incelenmesi ve değerlendirilmesi aşamasında değerleri zamanlarını ayırarak görüşlerini bildiren Sayın Prof. Dr. Sinan Turhan Erdoğan ve Sayın Doç. Dr. Ahmet Beycioğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm yaşamım boyunca bana maddi ve manevi her konuda destek olan aileme çok teşekkür ederim.

Faruk EREN

KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOLU HARÇLARIN REOLOJİK DAVRANIŞLARININ VE UZUN DÖNEMLİ DAYANIM-DAYANIKLILIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZ

Kalsiyum alüminat çimentosunun (KAC) hidrasyon sürecindeki dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklanan problemlere çözüm sunmak ve uzun dönemde dayanım gelişimini kararlı hale getirmek amacıyla, KAC'a ağırlıkça %8-%16 mikro silis, %30-%50 anhidrit alçı ve %20-%50 oranında Portland çimentosu eklenerek harç karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımların yayılma, kıvam, priz süresi ve reolojik davranışları incelenmiş; katkısız ve katkılı harç numunelerin iki farklı kür etkisi altında (sürekli $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ve ilk 21 gün $50\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtıldıktan sonra $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de) 400 güne kadar olan eğilme ve basınç dayanımı gelişimi takip edilmiştir. Numunelerin hidrasyon ürünlerinin kristal yapısı, morfolojisi ve boşluk yapısı mikroyapısal çalışmaların (XRD, DTA-TGA, SEM-EDS, civa porozimetre) desteği ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, uygun katkı tiplerinin belirlenen oranlarda kullanılması durumunda, KAC'ın taze hal özelliklerinde, kullanım alanlarına uygun gelişmiş özellikler kazandırılabilceği görülmüştür. Katkıların KAC ile uygun oranlarda kullanılması ile birlikte KAC'ın hidrasyon sürecinde kararlı ürünler elde etmenin mümkün olabileceği görülmüş ve elde edilen harçların zamana bağlı bir mukavemet kaybına uğramadan, uzun dönemde dayanım gelişimi gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca bu çalışmada uygulanan ön ısıtma esaslı kür yöntemi ile KAC içeren harçların uzun süreli dayanımlarının erken yaşta stabilize edilebileceği belirlenmiştir. Uygulanan kür işlemleri ve mineral katkı ilavesi ile KAC'ın eksik görülen yönlerine çözümler geliştirilmiştir. Çimento dozajı azaltılarak, düşük karbon ayak izine sahip harç üretimine olanak sağlanmıştır.

Anahtar kelimeler: kalsiyum alüminat çimentosu, katkılar, kür, dayanım, mikroyapı

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT MORTARS AND INVESTIGATION OF THE LONG TERM STRENGTH-DURABILITY PROPERTIES

ABSTRACT

In order to propose solutions to the problems arising from the conversion reactions in the hydration process of calcium aluminate cement (CAC) and to stabilize the strength development at the long term, mortars have been prepared by incorporating by weight to CAC with %8-%16 micro silica, %30-%50 CaSO₄ and %20-%50 Portland cement. The flow, consistency, setting time and rheological behavior of these mixtures have been investigated. The development of flexural and compressive strengths of mortars up to 400 days have been determined at two different curing conditions (continuous curing at 20±5°C and after heating at 50±1°C for the first 21 days). The crystal structure, morphology and pore size distribution of the hydration products of the specimens have been analyzed with the support of microstructural studies (XRD, DTA-TGA, SEM-EDS, mercury intrusion porosimetry). As a result, it has been seen that in case of using appropriate additive types in the determined ratios, CAC mortar exhibiting improved properties suitable for the special application areas in terms of fresh state properties can be obtained. It has been determined that, it is possible to obtain stable products in the hydration process of CAC with the use of additives in appropriate proportions and it has been concluded that the mortars obtained with the use of additives in appropriate proportions with CAC show long-term strength development without any time-dependent strength loss. In addition, it was determined that the long-term strength of the mortars containing CAC could be stabilized at an early age with the preheat-based curing method applied in this study. With the applied curing processes and the incorporation of mineral additives, solutions have been developed for the drawbacks of CAC. It is also possible to produce mortar with a low carbon footprint by reducing the CAC dosage.

Keywords: calcium aluminate cement, additives, curing, strength, microstructure

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|----------|
| DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| ÖZ | iv |
| ABSTRACT..... | v |
| ŞEKİLLER LİSTESİ | ix |
| TABLolar LİSTESİ..... | xvi |
| BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Amaç ve Kapsam | 4 |
| 1.2 Çalışmanın Literatüre Katkısı | 5 |
| BÖLÜM İKİ - KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOLARI ÜRETİM TEKNOLOJİSİ..... | 7 |
| 2.1 Tarihçe ve Genel Özellikler | 7 |
| 2.2 KAC'ın Minerolojik Yapısı | 12 |
| 2.3 KAC'ın Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri..... | 14 |
| 2.3.1 Priz Süresi..... | 14 |
| 2.3.2 İşlenebilirlik..... | 17 |
| 2.3.3 Reaksiyon Hızı ve Isı Değişimi..... | 18 |
| 2.3.4 Büzülme..... | 19 |
| 2.4 KAC'ın Hidratasyon ve Dönüşüm Temelleri..... | 21 |
| 2.5 Dönüşümü Etkileyen Faktörler | 25 |
| 2.5.1 Sıcaklık Etkisi..... | 26 |
| 2.5.2 Su/çimento ve Çimento Dozajı Etkisi | 29 |
| 2.6 Karışık Bağlayıcı Sistemlerde KAC Kullanımı | 31 |
| 2.6.1 KAC – Mikrosilis Birleşimi | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 2.6.2 KAC – Anhidrit Alçı Birleşimi | 37 |
| 2.6.3 KAC – Portland Çimentosu Birleşimi..... | 39 |
| BÖLÜM ÜÇ - ÇEVRESEL ETKİLERE KARŞI DAYANIKLILIK VE KARBON AYAK İZİ..... | 42 |
| 3.1 Asit ve Sülfata Dayanıklılık | 43 |
| 3.2 Aşınma ve Darbeye Karşı Dayanıklılık | 49 |
| 3.3 Alkali Silis Reaksiyonu | 50 |
| 3.4 Korozyon ve Karbonatlaşma | 51 |
| 3.5 Termal Dayanıklılık | 52 |
| 3.6 Hızlı Dayanım Gelişimi | 53 |
| 3.7 Çevresel Fayda ve Karbon Ayak İzi Özellikleri | 55 |
| BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 63 |
| 4.1 Çalışma Hedefi, Amaç ve Kapsam..... | 63 |
| 4.2 Yöntem | 64 |
| 4.3 Kullanılan Malzeme ve Karışım Oranları | 66 |
| 4.4 Karışım Hesaplamaları, Numune Hazırlama ve Kür Prosedürü | 69 |
| 4.5 Taze ve Sertleşmiş Hal Deneyleri | 71 |
| 4.5.1 Taze Hal Deneyleri..... | 71 |
| 4.5.1.1 Yayılma Deneyi | 71 |
| 4.5.1.2 Kıvam Deneyi..... | 72 |
| 4.5.1.3 Priz Süresi Tayini | 74 |
| 4.5.1.4 Reometre Deneyleri | 75 |
| 4.5.2 Sertleşmiş Hal Deneyleri..... | 79 |
| 4.5.2.1 Eğilme ve Basınç Dayanımı Deneyleri..... | 79 |
| 4.5.2.2 Aşınma Deneyleri | 81 |
| 4.5.2.3 Boy Değişimi Deneyleri | 82 |
| 4.6 Mikroyapı ile İlgili Çalışmalar | 83 |
| 4.6.1 XRD Analizi | 84 |

| | |
|---|------------|
| 4.6.2 DTA-TGA Analizi..... | 85 |
| 4.6.3 SEM-EDS Analizi | 87 |
| 4.6.4 Civa Porozimetre Analizi | 88 |
| BÖLÜM BEŞ - DENEYSEL BULGULAR | 92 |
| 5.1 Taze Hal Deney Sonuçları..... | 92 |
| 5.1.1 Yayılma Deneyi Sonuçları | 92 |
| 5.1.2 Kıvam Deneyi Sonuçları | 93 |
| 5.1.3 Priz Süresi Deneyi Sonuçları..... | 94 |
| 5.1.4 Reometre Deneyi Sonuçları..... | 96 |
| 5.2 Sertleşmiş Hal Deney Sonuçları..... | 103 |
| 5.2.1 Eğilme ve Basınç Deneyi Sonuçları | 103 |
| 5.2.2 Aşınma Deneyi Sonuçları..... | 127 |
| 5.2.3 Boy Değişimi Ölçümleri..... | 129 |
| 5.3 Mikroyapı Sonuçları..... | 130 |
| 5.3.1 XRD Analizi Sonuçları..... | 130 |
| 5.3.2 DTA-TGA Analizi Sonuçları | 138 |
| 5.3.3 SEM-EDS Analizi Sonuçları..... | 145 |
| 5.3.4 Civa Porozimetre Analizi Sonuçları..... | 170 |
| BÖLÜM ALTI - MALİYET VE KARBON AYAK İZİ ANALİZLERİ | 176 |
| BÖLÜM YEDİ – DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA | 182 |
| 7.1 Taze ve Sertleşmiş Hal Deneyleri | 182 |
| 7.2 Mikroyapı İnceleme ve Analizleri..... | 187 |
| BÖLÜM SEKİZ – SONUÇLAR..... | 191 |
| KAYNAKLAR | 193 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 1.1 KAC'ın tamir ve onarım malzemesi olarak kullanımı..... | 3 |
| Şekil 1.2 KAC kullanım alanları..... | 4 |
| Şekil 2.1 John Cass Okulu'ndaki yıkılan çatı kirişleri | 9 |
| Şekil 2.2 Dunkerque'de (Fransa) bulunan KAC üretim tesisi görüntüsü | 10 |
| Şekil 2.3 Kalsiyum alümina çimentolarının bileşim aralığı..... | 11 |
| Şekil 2.4 SEM Mikroskopunda CA faz görüntüsü..... | 13 |
| Şekil 2.5 Portland ve kalsiyum alüminat çimentosunun hidrasyon şekli..... | 19 |
| Şekil 2.6 40 x 40 x 160 prizmalarda 20°C, %50 bağıl nemde ölçülen KAC ve PC beton için büzülme karşılaştırması..... | 20 |
| Şekil 2.7 Stabil olmayan, metastabil ve stabil hidratların dönüşüm aşaması..... | 24 |
| Şekil 2.8 Yapı kimyasındaki birleşim bölgeleri..... | 32 |
| Şekil 2.9 Stratlingite fazının SEM görüntüsü | 36 |
| Şekil 3.1 PC ile kıyaslandığında KAC betonların sülfat etkisinde zamana bağlı boy değişimi | 46 |
| Şekil 3.2 Numunelerin bekletildiği ortamdaki pH düşüşü ve buna bağlı oluşan asidik ortamdaki kütle kaybı..... | 47 |
| Şekil 3.3 Dökümhane zeminlerinde KAC kullanımı | 53 |
| Şekil 3.4 Isıdaç40 - Portland çimentosu zamana bağlı basınç dayanımı gelişimi | 54 |
| Şekil 3.5 CEM-I tipi çimento için üretim süreci aşamalarına göre CO ₂ salımları..... | 57 |
| Şekil 4.1 Deneysel çalışmaların akış şeması..... | 65 |
| Şekil 4.2 Kalker kökenli ince agreganın tane boyut dağılımı | 69 |
| Şekil 4.3 Kıvam analizi deneyi | 73 |
| Şekil 4.4 Vicat iğnesi ile priz süresi tayini..... | 74 |
| Şekil 4.5 Anton Paar PHysica MCR51 BMS reometre cihazı..... | 78 |
| Şekil 4.6 Deneylerde kullanılan akma protokolü..... | 78 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.7 Üç nokta eğilme deneyi | 80 |
| Şekil 4.8 Eğilme sonrası basınç deneyi..... | 80 |
| Şekil 4.9 Dorry aygıtında aşınma deneyi uygulanması..... | 82 |
| Şekil 4.10 Sülfat çözeltilisindeki numunelerin boy değişimi ölçümü..... | 82 |
| Şekil 4.11 Thermo Scientific ARL K-AlpHa XRD cihazı ve analiz edilen numuneler | 85 |
| Şekil 4.12 Perkin Elmer STA 6000 markalı analiz cihazı | 87 |
| Şekil 4.13 Thermo Scientific Apreo S marka SEM cihazı ve analiz edilen numuneler | 88 |
| Şekil 4.14 Civa porozimetre analizinde kullanılan cihaz ve analiz edilen numuneler | 90 |
| Şekil 5.1 Harçların yayılma çapı görünüşleri | 92 |
| Şekil 5.2 Katkısız ve katkılı numunelerin yayılma çaplarının kıyaslanması | 93 |
| Şekil 5.3 Katkısız ve katkılı karışımlarda sondanın batma değerleri..... | 94 |
| Şekil 5.4 Numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri | 95 |
| Şekil 5.5 Katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harcın reometre deney görüntüsü.. | 97 |
| Şekil 5.6 Katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri..... | 98 |
| Şekil 5.7 %8 ve %16 SiO ₂ katkılı harcın reometre deney görüntüsü..... | 98 |
| Şekil 5.8 %8 ve %16 SiO ₂ katkılı harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri | 99 |
| Şekil 5.9 %30 CaSO ₄ katkılı harcın reometre deney görüntüsü | 99 |
| Şekil 5.10 %30 CaSO ₄ katkılı harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri | 100 |
| Şekil 5.11 %20 Portland çimentosu katkılı harcın reometre deney görüntüsü | 100 |
| Şekil 5.12 %20 Portland çimentosu katkılı harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri..... | 101 |
| Şekil 5.13 Katkısız KAC harç numuneleri..... | 104 |
| Şekil 5.14 Katkısız KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları..... | 104 |
| Şekil 5.15 Katkısız KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.16 %8 SiO ₂ katkılı KAC harç numunelerine harç numuneleri | 106 |
| Şekil 5.17 %8 SiO ₂ katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları | 106 |
| Şekil 5.18 %8 SiO ₂ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları..... | 107 |
| Şekil 5.19 %16 SiO ₂ katkılı KAC harç numuneleri..... | 108 |
| Şekil 5.20 %16 SiO ₂ katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları | 108 |
| Şekil 5.21 %16 SiO ₂ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları..... | 109 |
| Şekil 5.22 %30 CaSO ₄ katkılı KAC harç numuneleri..... | 110 |
| Şekil 5.23 %30 CaSO ₄ katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları..... | 110 |
| Şekil 5.24 %30 CaSO ₄ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları | 111 |
| Şekil 5.25 %50 CaSO ₄ katkılı KAC harç numuneleri..... | 112 |
| Şekil 5.26 %50 CaSO ₄ katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları..... | 112 |
| Şekil 5.27 %50 CaSO ₄ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları | 113 |
| Şekil 5.28 %20 Portland katkılı KAC harç numuneleri..... | 114 |
| Şekil 5.29 %20 Portland katkılı katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları | 114 |
| Şekil 5.30 %20 Portland katkılı katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları | 115 |
| Şekil 5.31 %50 Portland katkılı KAC harç numuneleri..... | 116 |
| Şekil 5.32 %50 Portland katkılı katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları | 116 |
| Şekil 5.33 %50 Portland katkılı katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları | 117 |
| Şekil 5.34 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen harçların eğilme dayanımları | 118 |
| Şekil 5.35 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen harçların basınç dayanımları | 121 |
| Şekil 5.36 İlk 21 gün 50°C'de bekleyen katkısız ve katkılı harçların eğilme dayanımları | 122 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.37 İlk 21 gün 50°C’de bekleyen katkısız ve katkılı harçların basınç dayanımları | 124 |
| Şekil 5.38 Sülfat çözeltisinde bekleyen katkısız ve katkılı harçların eğilme dayanımları | 125 |
| Şekil 5.39 Sülfat çözeltisinde bekleyen katkısız ve katkılı harçların basınç dayanımları | 127 |
| Şekil 5.40 Numunelerin aşınma değerlerinin kıyaslanması..... | 128 |
| Şekil 5.41 Katkısız ve katkılı harçların boy değişimleri | 130 |
| Şekil 5.42. Katkısız KAC numunelerin 28 günlük ve 400 günlük XRD analizleri... 133 | |
| Şekil 5.43 %16 SiO ₂ katkılı numunelerin 28 günlük ve 400 günlük XRD analizleri | 136 |
| Şekil 5.44 %50 CaSO ₄ katkılı numunelerin 28 günlük ve 400 günlük XRD analizleri | 138 |
| Şekil 5.45 Sürekli 20±5°C ve ilk 21 gün 50°C ısıtmaya tabi tutulan 28 ve 400 günlük katkısız harçların (a)DTA, (b)TG eğrileri ve (c)% kütle kaybı..... | 140 |
| Şekil 5.46 Sürekli 20±5°C küre ve ön ısıtmaya tabi tutulan 28 ve 400 günlük %16 SiO ₂ katkılı harçların (a)DTA, (b)TG eğrileri ve (c)% kütle kaybı..... | 142 |
| Şekil 5.47 Sürekli 20±5°C küre ve ön ısıtmaya tabi tutulan 28 ve 400 günlük %50 CaSO ₄ katkılı harçların (a)DTA, (b)TG eğrileri ve (c)% kütle kaybı..... | 145 |
| Şekil 5.48 (a) 28 gün sürekli 20±5°C ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 1. noktanın EDS spektrumu (C ₂ AH ₈), c) 2. noktanın EDS spektrumu (CAH ₁₀ ve C ₂ AH ₈ arasında yer alan ara hidrat) | 147 |
| Şekil 5.49 (a) 28 gün sürekli 20±5°C ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 3. noktanın EDS spektrumu (C ₂ AH ₈), (c) 4. noktanın EDS spektrumu (C ₃ AH ₆) | 148 |
| Şekil 5.50 (a) 400 gün boyunca 20±5°C ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 5. noktanın EDS | |

| | |
|--|-----|
| spektrumu (C_3AH_6) | 149 |
| Şekil 5.51 (a) 400 gün boyunca $20\pm 5^\circ C$ ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 6. noktanın (AH_3) EDS spektrumu..... | 150 |
| Şekil 5.52 (a) İlk 21 gün boyunca $50^\circ C$ ön ısıtmaya bırakılan 28 günlük katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 7. noktanın EDS spektrumu (düşük Al/Ca kararlı hidrat) | 151 |
| Şekil 5.53 (a) İlk 21 gün boyunca $50^\circ C$ ön ısıtmaya bırakılan 28 günlük katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 8. noktanın EDS spektrumu (C_3AH_6) | 152 |
| Şekil 5.54 2500x kat büyütmede yakalanan ön ısıtmaya maruz bırakılan KAC örneğinin genel mikroyapı görüntüsü | 153 |
| Şekil 5.55 (a) İlk 21 gün $50^\circ C$ 'de ısıtılmış 400 günlük katkısız KAC numunelerin kırık yüzeyinin yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüsü, (b) 9a numaralı bölgenin EDS spektrumu (C_2AH_8), (c) 9b noktasının EDS spektrumu (C_3AH_6)..... | 154 |
| Şekil 5.56 (a) 28 günlük harçlardaki stratlingite topluluklarının yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüsü, (b) 10. noktanın EDS spektrumu (C_2ASH_8).... | 155 |
| Şekil 5.57 a) Mikrosilis içeren 400 günlük numunenin genel mikroyapı görüntüsü b) 11a noktasının EDS spektrumu (C_2AH_8), c) 11b numaralı bölgenin (AH_3) EDS spektrumu | 157 |
| Şekil 5.58 Mikrosilis katkısı ilave edilmiş, önceden ısıtılmış numunelerin genel mikroyapı görüntüsü a) 28 günlük harç, b) 400 günlük harç | 158 |
| Şekil 5.59 a) 28 günlük anhidrit $CaSO_4$ katkılı KAC numunelerin SEM görüntüsü, b) 12. noktanın EDS spektrumu (etrenjit), c) 13. noktanın EDS spektrumu (yüksek S/Ca ve Al/Ca oranına sahip masif ürün) | 159 |
| Şekil 5.60 Anhidrit $CaSO_4$ katkılı 400 günlük KAC numunelerin gözenek boşluklarında altıgen iğne benzeri etrenjit oluşumu ve nokta 14'ün EDS | |

| | |
|---|-----|
| spektrumu | 161 |
| Şekil 5.61 a) Anhidrit CaSO_4 katkılı 400 günlük KAC numunelerinin matris mikro yapısı, b) 15. noktanın EDS spektrumu (etrenjit), c) 16. noktanın EDS spektrumu (Al bakımından zengin sülfoalüminat kalıntısı) | 162 |
| Şekil 5.62 Anhidrit alçı katkılı 400 günlük KAC numunelerinin matris mikro yapısı, a) Masif matris içine gömülü plaka benzeri kristaller, b) 17. noktanın EDS spektrumu (monosülfat) | 163 |
| Şekil 5.63 Ön ısıtmaya maruz bırakılan 28 günlük CaSO_4 katkılı numunelerin çatlak yüzeyinde etrenjit kalıntıları (metaetrenjit) | 164 |
| Şekil 5.64 Anhidrit CaSO_4 ilave edilmiş numunelerin ön ısıtma nedeniyle matris mikroyapı modifikasyonunu temsil eden SEM görüntüsü..... | 166 |
| Şekil 5.65 a) Ön ısıtma uygulanmış anhidrit CaSO_4 katkılı 28 günlük numunelerin matris, mikroyapı değişikliğini temsil eden SEM görüntüsü, b) 18. bölgenin EDS spektrumu (alümina açısından zengin kalsiyum sülfo-alüminat kalıntısı) | 166 |
| Şekil 5.66 a) Ön ısıtmaya tabi tutulmuş CaSO_4 katkılı 400 günlük numunelerin çatlak yüzeyinde gözlenen metaetrenjit izleri, b) Mikro çatlaklı etrenjit izleri.. | 167 |
| Şekil 5.67 Ön ısıtmaya maruz bırakılan CaSO_4 katkılı 400 günlük numunelerin matris mikro yapısı..... | 168 |
| Şekil 5.68 Her element analizi için S/Al oranına karşı çizilen Ca/Al atomik oranı | 170 |
| Şekil 5.69 Çimentolu sistemlerin boşluk yapısı ve sınıflandırması | 171 |
| Şekil 5.70 (a) Gözenek boyut dağılımı, (b) Toplam giriş yapan hacim..... | 172 |
| Şekil 5.71 Katkisız KAC harçlarda toplam porozite – basınç dayanımı ilişkisi..... | 173 |
| Şekil 5.72 Mikrosilis katkılı harçlarda toplam porozite – basınç dayanımı ilişkisi | 174 |
| Şekil 5.73 Anhidrit alçı katkılı harçlarda toplam porozite – basınç dayanımı ilişkisi | 175 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 6.1 Harç karışımların maliyet analizi..... | 177 |
| Şekil 6.2 Harç karışımların birim basınç dayanımı maliyetleri | 178 |
| Şekil 6.3 Harç karışımların CO ₂ salım değerleri..... | 179 |
| Şekil 6.4 Harç karışımların birim basınç dayanımı başına CO ₂ salımları..... | 180 |



TABLULAR LİSTESİ

| | Sayfa |
|--|-------|
| Tablo 2.1 KAC sınıflarına göre kompozisyonları..... | 12 |
| Tablo 2.2 Katkı ilavesine bağlı KAC'lı sistemlerin priz başlangıç ve bitiş süreleri.. | 17 |
| Tablo 2.3 KAC hidrate ürünleri ve özellikleri | 22 |
| Tablo 2.4 Sıcaklık derecesine bağlı olarak CAH_{10} ve C_2AH_8 'den C_3AH_6 'ya dönüşüm süresi..... | 26 |
| Tablo 3.1 Faz yapısına bağlı olarak CO_2 salımları | 58 |
| Tablo 4.1 Kalsiyum alüminat çimentosunun kimyasal ve fiziksel/mekanik özellikleri | 66 |
| Tablo 4.2 CEM I 42.5R'nin kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri..... | 68 |
| Tablo 4.3 Karışım oranları | 70 |
| Tablo 4.4 Vicat aleti ile kıvam değerleri..... | 73 |
| Tablo 4.5 Mikroyapı teknik ve analiz yöntemleri..... | 83 |
| Tablo 5.1 Herschel Bulkley modeli uygulanan numunelerin verileri | 102 |
| Tablo 5.2 Hidrate fazların kendine ait atomik oranları | 146 |
| Tablo 5.3 EDS analizi gerçekleştirilen katkısız ve katkılı örneklerin atomik oranların listesi ve ilgili spektrumlara ait bilgiler | 169 |
| Tablo 6.1 Malzemelerin birim maliyetleri ve CO_2 salım değerleri..... | 176 |
| Tablo 7.1 Kalsiyum alüminat çimentolu harçların taze hal özelliklerinde %100 KAC içeren referans harca göre değişim oranları | 182 |
| Tablo 7.2 Kalsiyum alüminat çimentolu harçların sertleşmiş hal özelliklerinde %100 KAC içeren referans harca göre değişim oranları | 183 |
| Tablo 7.3 Mikroyapı çalışmalarında tespit edilen fazlar..... | 187 |

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnşaat sektöründe çevresel fayda ve dayanıklılık konuları, son dönemde ilgili bilincin ve yatırımların artması ile birlikte önem kazanmaktadır. Bu gelişmelere istinaden, çimento üretiminin mümkün mertebe azaltılması ve katkılı çimentoların kullanımının yaygınlaşması konusunda yenilikçi yaklaşımlar ön plana çıkmaktadır. Çimentoda iyi performans kavramı, genel olarak yüksek dayanım ile ilişkilendirilmesine rağmen; dayanıklılık unsuru yapının güvenli ve sürdürülebilir bir şekilde hizmet verebilmesi için gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaya başlamıştır (Sucu ve Delibaş, 2015). Betonda çelik donatı korozyonuna bağlı olarak son on yılda mevcut altyapının onarımı ve korunması talepleri önemli ölçüde arttırmıştır. Bu durum, beton yapılarda ciddi hasara ve hizmet ömrünün kısalmasına neden olmuştur. Bununla birlikte modern inşaat çalışmalarında tamir ve onarım teknolojisi giderek önemli bir konu haline gelmiştir. Kaliteli bir onarım malzemesinde de hızlı sertleşme, iyi yapışma, mevcut betonla uyumluluk, boyutsal kararlılık ve korozyon direnci gibi özelliklere ihtiyaç duyulmaktadır (Adams, 2015; El Hafiane vd., 2014; Pacewska, Nowacka, Wilin'ska, Kubissa ve Antonovic, 2011; Tuyan, Soykan, Namal ve Andiç Çakır, 2020).

İnşaat çalışmalarında tamir ve onarım malzemeleri ihtiyacını karşılayabilmek üzere çeşitli arayışlara başvurulmuştur. Portland çimentosunun (PC) çevresel faktörlere karşı olan dayanıklılık problemleri, kalsiyum alüminat çimentosu (KAC) gibi özel bir çimentonun kullanım ihtiyacını ön plana çıkarmıştır. KAC'in mucidi (Fransa'dan Jules Bied), KAC'in içeriğinde kalsiyum silikatların olmaması nedeniyle bu çimentonun PC gibi sülfat saldırılarına karşı etkisiz kalmadığını gözlemlemiştir. Buna bağlı olarak KAC'in patenti 1908'de Fransa'da alınmıştır (Neville, 1975). KAC'in ilk keşfedilen kendine ait özelliği, yüksek sülfat direnci olmuş; hızlı sertleşme özelliği ve refrakter özellikleri daha sonra fark edilmiştir. Bu üç özellikten biri olan hızlı sertleşme özelliği, KAC'in inşaat sektöründe özellikle prefabrik uygulamalarda yaygın olarak kullanılması ile; doğru tasarım ve malzeme seçimi ile saha uygulamalarına kıyasla

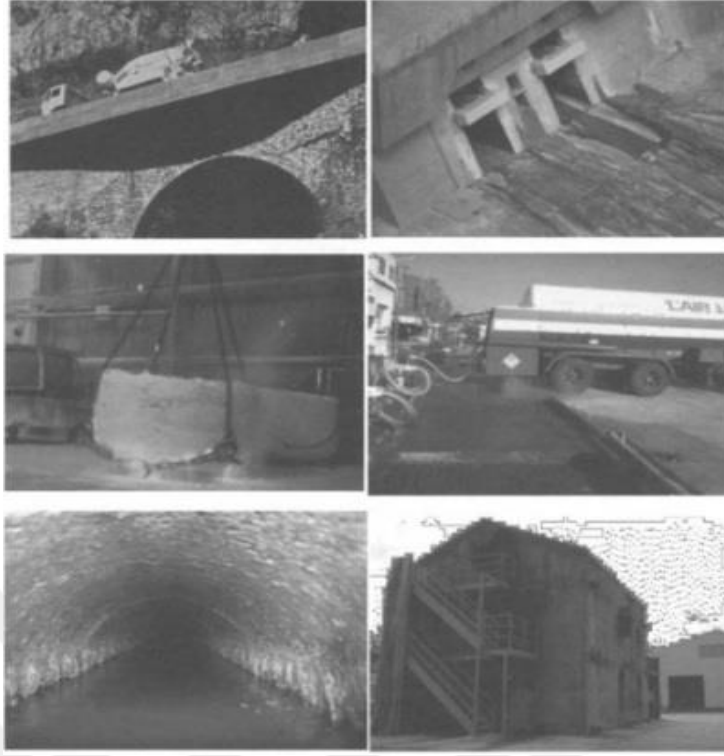
fazla çimento harcanmasının önüne geçilerek çevresel fayda açısından önemli bir katkı sağlayabilmektedir. KAC birçok yapısal uygulamada önemli ölçüde kullanılmasına rağmen, KAC kullanılan farklı ülkelerdeki yapıların yük taşıma sistemlerinde zaman ile birlikte meydana gelen dayanım sorunları KAC kullanımını sınırlı tutmuştur (Adams, 2015; Odler, 2000). 1960'lı ve 1970'li yıllarda KAC kullanılan birçok yapıda meydana gelen benzer dayanım sorunları, KAC'ın zamana bağlı olarak uzun dönemdeki kararlılığının araştırılmasına yol açmıştır. Hidratasyon aşamasında başlangıçta oluşan yarı kararlı (metastabil) hidratların zamanla kararlı (stabil) hidrata dönüşerek poroziteyi arttırdığı ve bu durumun dayanımda önemli azalmalar meydana getirdiği görülmüştür. Dayanım açısından belirsizliğe yol açan bu dönüşüm reaksiyonları nedeniyle inşaat sektöründe yük taşıma sistemlerinde KAC kullanımı sınırlandırılmıştır (Kırca, 2006; Neville, 1975). Uzun vadede karşılaşılabilecek dayanım sorunları ve Portland çimentosuna kıyasla 4 kat daha pahalı olması nedeniyle yıllık kullanım miktarları yaklaşık olarak Portland çimentosunun %0,1'i kadar kalmıştır. Bu nedenlerden dolayı KAC genellikle kendine ait has özelliklerine ihtiyaç duyulması halinde ve kaybedilecek dayanımın yapısal anlamda sorun yaratmayacağı küçük ölçekli tamir ve onarım uygulamalarında kullanılmaktadır.

Kalsiyum alüminat çimentolarının kullanımında gözlemlenen kendine has özellikler; Portland çimentosunun 28 günde kazandığı dayanım değerine 6 saatte ulaşma, yüksek ısıya ve ısı değişimlerine karşı dayanıklılık, asit ve kimyasal etkilere dayanıklılık, darbe ve aşınmaya karşı dayanıklılık, yüksek hidratasyon ısısı sayesinde soğuk havalarda uygulama imkânı olarak sıralanabilir. KAC'ın kullanım alanları da bu özelliklere bağlı olarak çeşitlilik göstermektedir. En çok tercih edilen kullanım alanı ısıya dayanıklı (refrakter) beton üretimindedir. KAC genel olarak, diğer mineral bağlayıcılar ve katkıları (kalsiyum sülfat, cüruf, kireç v.b) ile birlikte karıştırılarak da hızlı priz yapan tamir harcı, zemin tesviye, fayans yapıştırıcısı ve grout olarak kullanılabilir. Hızlı sertleşme ve buna bağlı olarak hızlı servise alınabilme özelliği ile kendine has kullanım alanlarına sahiptir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 KAC'ın tamir ve onarım malzemesi olarak kullanımı (Burris, Kurtis ve Morton, 2015)

Geleneksel betonda KAC kullanımı ihtiyacı daha çok; Portland çimentosunun erken dayanım ve dayanıklılık özelliklerinin yetersiz kalabileceği; soğuk havalarda beton dökümleri, kanalizasyon içindeki kaplamalar, asit havuzları, barajların dolu savakları, termal direnç gerektiren alanlar, refrakter uygulamaları, sülfat saldırısına maruz kalabilecek alanlar, kimyasal üretim fabrikaları, mandıralar vb. uygulamalarda tercih edilmektedir (Şekil 1.2) (Concrete Society, 1997; Çimsa, 2019; Mangabhai ve Glasser, 2001; Scrivener, Bentur ve Pratt, 1988). Farklı kullanım amaçlarına yönelik özelliklerini geliştirebilmek üzere KAC, ikili veya üçlü sistemler şeklinde tasarlanarak da birçok ticari üründe yer bulabilmektedir (Sucu ve Delibaş, 2015).



Şekil 1.2 KAC'ın çeşitli kullanım alanları (Scrivener vd., 1988)

1.1 Amaç ve Kapsam

KAC'ın PC'ye kıyasla kendine has özelliklere ve uygulama alanlarına sahip olmasına rağmen, hidrasyon sürecinde meydana gelen belirsizlikler ve uzun dönemde öngörülemeyen dayanım sorunları nedeniyle kullanımını sınırlı kalmıştır. Hidrasyon sürecinde; sıcaklık, nem ve zaman faktörlerine bağlı oluşan hidrate yarı stabil fazların stabil fazlara dönüşümü sonucunda dayanımda belirsizlikler meydana gelmektedir. Hidrasyon sürecindeki bu belirsizliğe çözüm üretebilmek ve stabil hale getirmek üzere literatürde KAC'ın metakaolin, yüksek fırın cürufu (YFC), uçucu kül (UK), alçı gibi katkıları ile birlikte kullanılması önerilmiştir (Adams, 2015; Kırca, 2006; Son, Park, Kim, Seo ve Lee, 2019).

Bu çalışmanın amacı, farklı kür koşullarına bağlı olarak, KAC'ın hidrasyonu sonucu oluşan ürünleri, mineral katkı kullanımı ile birlikte stabilize etmeye dayanmaktadır. Bu kapsamda, iki farklı ön kürlenme koşulu altında KAC'lı harç

tasarımları oluşturarak, KAC'ın sahip olduğu taze hal özelliklerini geliştirip, yeni stabil hidrate ürünler ile uzun dönemde dayanım gelişimi sorununun azaltılması amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda, katkı olarak seçilen mikrosilis, anhidrit alçı ve Portland çimentosunun belirli oranlarda ikame edilmesi ile KAC harçları hazırlanmıştır. Bu harçların; yayılma, kıvam, priz süresi tayinleri yapılmış, reolojik davranışları deneysel bulgular yardımıyla modellenmiştir. Aynı zamanda harç numunelerin 28 günlük aşınma dayanımları tespit edilmiştir. Harçlardan alınan numunelerin sürekli $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ve ilk 21 gün $50\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'de tutulup daha sonra $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilmesi şeklinde olmak üzere iki farklı kür koşulu altında 400 günlük zaman dilimi boyunca eğilme ve basınç dayanımı gelişimi incelenmiştir. KAC'ın stabil olmayan hidratasyon ürün yapısının gerek mineral katkı ikamesi, gerekse ön ısıtma yöntemi ile hidratasyonun erken safhasında stabil hale getirilmesi hedeflenmiştir. Bu koşullar altında, numunelerin hidratasyon ürünlerinin kristal yapısı ve ürün morfolojisindeki değişiklikler mikroyapısal çalışmalar (XRD, DTA-TGA, SEM-EDS) ile analiz edilmiş, ayrıca numunelerin gözenek boyutu dağılımı ve porozitesi de civa porozimetre yöntemi ile belirlenmiştir. Mineral katkı kullanımı ile oluşturulacak yeni stabil fazlar ile birlikte, ön kürlenme koşullarının etkisi altında kalsiyum alüminat çimentosunun uzun dönemli dayanım gelişimini incelemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır.

1.2 Çalışmanın Literatüre Katkısı

Kalsiyum alüminat çimentosunun kullanıldığı durumlarda dönüşüm olgusunu doğru anlamak, doğru katkı seçimi ve buna bağlı gelişen kimyasal tepkimeleri kontrol altında tutmakla dayanım kaybının önüne mümkün mertebe geçilebilir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar ile birlikte, uygun mineral katkıların ilave edilmesi yoluyla KAC'ın sahip olduğu taze hal özelliklerini kullanım alanlarına bağlı olarak geliştirilebileceği tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu belirlenen oranlarda katkı ikamesi ile KAC'ın ön görülemeyen dayanım değerlerinin 400 gün boyunca stabilize edilebileceği ve hatta zamana bağlı olarak gelişiminin

gözlemlenebildiği görölmüştür. Ayrıca diğer literatür çalışmalarından farklı olarak uygulanan ön kütleme yöntemi ile; katkısız ve katkılı harç numunelerin dayanımı erken yaşta stabilize edilerek; daha az miktarda çimento kullanımı ile çevresel fayda sağlayan benzer dayanıma sahip katkılı KAC harçlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu durum katkılı KAC'ın günümüzde tercih edilebilir hale gelmesine katkı sağlama potansiyelini ortaya çıkartmıştır.



BÖLÜM 2

KALSİYUM ALÜMİNAT ÇİMENTOLARI ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

2.1 Tarihçe ve Genel Özellikler

Çimento, ham maddelerin yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucu ortaya çıkan klinkerden meydana gelir. Çimentonun su ile reaksiyonu sonucunda oluşan yeni fazlar, hidratlar olarak isimlendirilir. Faz; elementlerden oluşan, özel bileşenler ve kristal yapılar topluluğudur. Çimentoda bulunan kalsiyum, silis, alüminyum ve demir gibi tüm elementler bir miktar oksijen ile birleşerek gösterilir. Bu oksitlerin kısaltmaları şu şekildedir:

C=CaO(kireç), S=SiO₂(silis), A=Al₂O₃(alümina), F=Fe₂O₃(demiroksit), H=H₂O(su)
S̄=SO₃(kükürt trioksit) ismi ile adlandırılır.

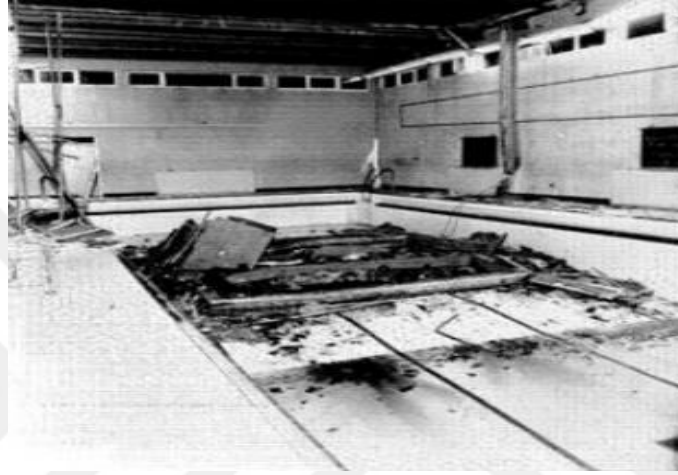
Kalsiyum alüminat çimentoları; Portland çimentosunun sülfatların kimyasal saldırılarına karşı dirençsiz bir yapıya sahip olmasından dolayı araştırmacıların yeni bir çözüm bulma arayışı sonucunda ortaya çıkmıştır. Kalsiyum alüminat çimentosunun gelişimi, Louis Vicat tarafından (SiO₂ + Al₂O₃)/(CaO + MgO) > 1 birleşimine sahip bir çimentonun çok dayanıklı bir yapıda olacağı teorisiyle başlamıştır. Ancak klinkerdeki yüksek SiO₂ miktarlarının çimentoda çok düşük reaktiviteye neden olabileceği, ayrıca yüksek Al₂O₃ içeriği ani prize neden olduğu için bu çimentoyu geliştirmede zorluklar yaşanmıştır. 1900'lerin başında Jules Bied, diğer araştırmacıların aksine bu kavramı daha fazla irdelemeye karar vermiştir (Scrivener, 2008). Bied, yüksek alümina içeriğine sahip olan ancak ani prize uğramayan klinker yerine füzyon yoluyla bir çimento geliştirmiştir. Bu sürecin ticari hale getirilmesi biraz zaman alsa da bu ürün sonunda Bied tarafından 1913'te Pavin de Lafarge'da çalıştığı sırada son halini almıştır (Gosselin, 2009; Midgley, 1990; Scrivener, 2008; Scrivener ve Capmas, 2003). Kireçtaşı (CaCO₃), boksit (Al₂O₃ kaynağı) ve silis içeriği düşük diğer alüminli malzemelerin bir karışımını eriterek yapılan bu çimentoya Bied tarafından 1908'de patent alınmıştır ve ismi 'Ciment Fondu' olarak tanınmıştır.

(Neville, 1975; Taylor, 1990). Bu malzeme, büyük ölçüde bugün kalsiyum alüminat çimentosu olarak bildiğimiz çimentodur (Midgley, 1990; Scrivener, 2008; Scrivener, ve Capmas, 2003). Bied'in geliştirdiği füzyon süreci hala çoğunlukla değişmemiştir ve hala düşük alüminalı (%40-50 Al_2O_3 içeriği) KAC'lar için kullanılmaktadır. Daha yüksek alümina içerikli (%70-80 Al_2O_3) KAC'lar için tercih edilen üretim yöntemi olarak normal Portland çimentosu işlemine benzer klinkerleme yöntemi kullanılmaktadır (Scrivener, 2008).

KAC temel olarak sülfata dayanıklı ve kimyasal korozyona dayanıklı bir çimento olarak geliştirilmiş olmasına rağmen, öncelikle hızlı dayanım kazanma özellikleri nedeniyle kullanılmaya başlanmıştır (Midgley, 1990; Scrivener, 2008; Scrivener ve Capmas, 2003). Birinci Dünya Savaşı sırasında, Fransız hükümeti tarafından silah mevzileri için önemli miktarda kullanılmış, 1910'ların sonlarında ve 1920'lerin sonunda daha çok tünel kaplama sistemlerinde kullanılmıştır (Midgley, 1990; Scrivener, Cabiron ve Letourneux, 1999). Fransa'da 1871'de inşa edilen bir tünel, 1922'de KAC ile güçlendirilmiştir. Bu tünel, aradan geçen yıllarda çok az bakıma girmiş olmasına rağmen 2013'te hala sağlam durumda kalmıştır (Sorrentino ve Damidot, 2014).

1940'a gelindiğinde, Birleşik Krallık'taki yapı yönetmelikleri, yapısal betonda KAC kullanımına izin verecek şekilde değiştirilmiş ve 1950'lerde hızlı dayanım kazanma özellikleri nedeniyle prefabrik beton yapımında kullanılmaya başlanmıştır (Midgley, 1990). İngiltere'de 1950 ve 1960'lı yıllarda ön gerilmeli kirişlerde kalsiyum alüminat çimentosu betonu kullanılmıştır. O zamanlarda dönüşüm reaksiyonlarının önemi pek fazla anlaşılamamıştır. Su/çimento (S/Ç) oranlarının 0,4'ün altında kullanılmasına dair öneriler yapılmasına rağmen, bazı durumlarda eklenen suyun kontrolünde yetersiz kalınmış ve bazı uygulamalarda daha yüksek S/Ç oranları kullanılmıştır. 1970'lerde, KAC ile yapılan öngermeli beton kirişlerin yapısal çökmesi, KAC'ların kullanımı ile ilgili genel algıyı değiştirmiş ve malzemenin yapısal uygulamalarda kullanımında sınırlamalara neden olmuştur (Concrete Society, 1997; Midgley, 1990; Scrivener ve Capmas, 2003). Leicester Üniversitesi ve Camden Kız Okulu binalarındaki ilk iki çökmenin nedeni, esas olarak zayıf yapısal çelik detaylandırmaya bağlanmasına

rağmen, betonda oluşan dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklanan dayanım kaybı güvenlik faktörünün azalmasına neden olarak, çökme olasılığını arttırmıştır. John Cass Okulu'ndaki üçüncü bir bina çökmesi, KAC beton kirişlerinin alçı sıva ile temas etmesi sebebiyle dönüşüme ve buna bağlı sülfat saldırısı nedeniyle mukavemet kaybına uğramasına bağlanmıştır. John Cass Okulu'ndaki yüzme havuzundaki çöken çatı kirişlerinin bir görüntüsü Şekil 2.1'de görülmektedir (Adams, 2015).



Şekil 2.1 John Cass Okulu'ndaki yıkılan çatı kirişleri (Adams, 2015).

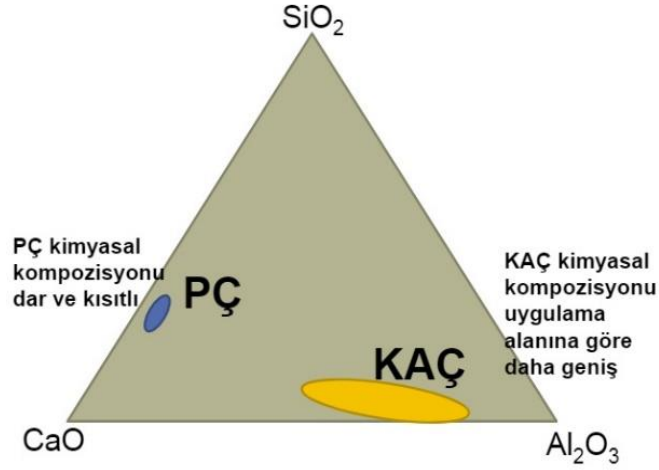
John Cass Okulu'ndaki bu yapısal problem, KAC betonunun daha önce neden olduğu sorunlarla birleştiğinde, malzemenin yapısal uygulamalarda kullanımında önemli sınırlamaları beraberinde getirmiştir. Bu sınırlama, inşaat sektöründe bugün hala var olan bir sorun olan dönüşüm sürecinin yeteri kadar anlaşılmasından kaynaklanmaktadır. Dönüşüm problemi, KAC betonunun dönüştürülmüş mukavemetini belirlemek için uygun, standartlaştırılmış bir yöntemin olmamasıyla daha da büyük sorun haline gelmiştir (Adams, 2015; Fryda, Charpentier ve Bertino, 2008). Ancak son zamanlarda, özellikle düşük sıcaklıklarda hızlı sertleşme, kimyasal etkilere karşı dayanıklılık ve uzun vadeli performans sağlayan onarım çözümlerine olan ihtiyaçların tekrar artması nedeniyle inşaat sektöründe KAC kullanımına olan ihtiyaç ortaya çıkmıştır (Adams, 2015; Juenger, Winnefeld, Provis ve Ideker, 2011).

Kalsiyum alüminat çimentolarının üretim şekli Portland çimentosuna benzerdir; fakat daha küçük ve dikey olan döner fırınlarda 1400-1650°C sıcaklıklarda üretilirler (Şekil 2.2) (Taylor, 1990). Bu tip çimentolar daha çok ısıya dayanıklı (refrakter) beton üretiminde kullanılır. Isıya dayanıklı yapıya sahip olabilmesi için, kalsiyum alüminat çimentolarının Al_2O_3 oranı %40 – 80 aralığında olması gerekmektedir. Daha yüksek alüminat değerleri ise daha saf malzemelerde görülmektedir ve bu durum da yüksek oranda alüminat içeren malzemelerin daha pahalı hale gelmesine neden olmaktadır (Yaman, 2019).



Şekil 2.2 Dunkerque’de (Fransa) bulunan KAC üretim tesisi görüntüsü (Taylor, 1990)

Kalsiyum alüminat çimentolarının yapısı Portland çimentosu gibi kalsiyum, silis, alümina ve demir oksit bileşenlerinden oluşmasına karşın, bu çimentoların yapısı ve birleşim dengesi Şekil 2.3’ de görüldüğü üzere Portland çimentosundan farklılık göstermektedir (Yaman, 2019).



Şekil 2.3 Kalsiyum alüminat çimentolarının bileşim aralığı (Yaman, 2019)

Kalsiyum alüminat çimentosunda kullanılan mineral olan boksitin tipi ve yapısında bulunan minör elementlerin oranı çimento rengini belirler. Örneğin; kırmızı boksit ile üretilen çimentolar %20 oranında demir oksit içerirler, aynı zamanda kahve, koyu gri ve siyah renklerine sahip olmaktadır. Beyaz boksit içeren çimentolar ise çok az veya hiç demir oksit içermezler, genellikle açık gri ve beyaz renkte olurlar (Sucu ve Delibaş, 2015). Beyaz kalsiyum alüminat çimentoları genellikle kalsine edilmiş alüminanın sönmemiş kireç (CaO) veya yüksek saflık içeren kireçtaşı ile birleşmesi ile meydana gelmektedir (Taylor, 1990).

Alüminli çimento veya yüksek alümina çimentosu olarak da adlandırılan kalsiyum alüminat çimentosu (KAC); ana bileşeni monokalsiyumalüminat (CA) varlığı ile karakterize edilen bir dizi inorganik bağlayıcıyı kapsamaktadır (Odler, 2000). Çalışmalarda genellikle kalsiyum alüminat çimentosunun alümina değerleri %40-60 arasında olan, boksit ve kireçtaşının eritilmesi ile elde edilen tiplerine değinilmektedir. Alümina içeriğine göre sınıflandırılan kalsiyum alüminat çimentolarının kimyasal kompozisyonları Tablo 2.1’de verilmiştir (Sucu ve Delibaş, 2015).

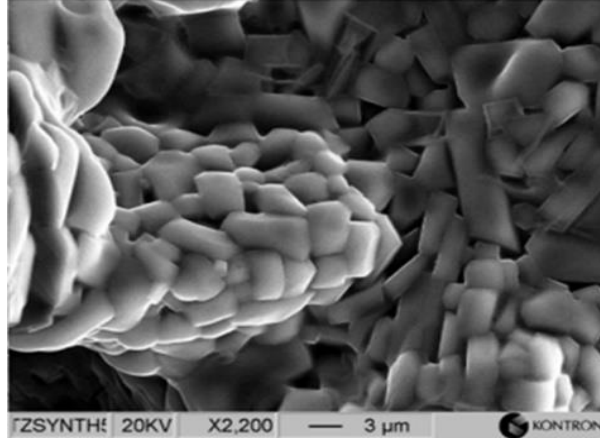
Tablo 2.1 KAÇ sınıflarına göre kompozisyonları (Sucu ve Delibaş, 2015)

| Sınıf | Renk | Al ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ +FeO | TiO ₂ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Üretilen Ülkeler |
|----------------------------|-------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------------------------|------------------|------|-------------------|------------------|--|
| Standart Düşük Alümina | Gri / soluk siyah | 36-42 | 36-42 | 3-8 | 12-20 | <2 | ~1 | ~0,1 | ~0,15 | Fransa, İspanya, USA, Hindistan, Doğu Avrupa, Hırvatistan, Türkiye |
| Düşük Alümina, Düşük Demir | Gri, açık gri | 48-60 | 36-42 | 3-8 | 1-3 | <2 | ~0,1 | ~0,1 | ~0,05 | Fransa, USA, Hindistan, Kore, Brezilya |
| Normal Alümina | Beyaz | 65-75 | 25-35 | <0,5 | <0,5 | <0,05 | ~0,1 | <0,3 | ~0,05 | Fransa, İngiltere, USA, Japonya, Brezilya |
| Yüksek Alümina | Beyaz | >80 | <20 | <0,2 | <0,2 | <0,05 | <0,1 | <0,1 | ~0,05 | USA, Fransa, Japonya, Brezilya, Kore |

2.2 KAÇ'ın Minerolojik Yapısı

Kalsiyum alüminat çimentosu; monokalsiyum alüminat (CA, %50-55), mayenit (C₁₂A₇, %1-3), gehlenit (C₂AS, %1-15), ferrit (C₄AF, %15-25) ve ek olarak az miktarda silis ve demir içeren fazlardan meydana gelmektedir (Adams, 2015; Scrivener, 1998).

Monokalsiyum alüminat (CA=CaO.Al₂O₃): Tüm kalsiyum alüminat çimentolarının ana bileşeni olmakla birlikte, malzemenin genel özelliklerini temsil etmektedir. Çimentonun %50-55'lik bölümünü oluşturan kısımdır (Scrivener, 1998). Su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve kalsiyum alüminat çimentolarında dayanım gelişiminden sorumludur. Hidrate olmuş kalsiyum alüminat çimentosunun erken mukavemet gelişimini sağlar (Fentiman, Mangabhai ve Scrivener, 2014). Şekil 2.4'te CA fazının SEM mikroskobu incelemeleri altındaki görüntüsüne yer verilmiştir (Hewlett, 2004).



Şekil 2.4 SEM mikroskobunda CA fazı görüntüsü (Hewlett, 2004)

Mayenit ($C_{12}A_7 = 12CaO \cdot 7Al_2O_3$): Bu faz sertleşme aşamasının başlamasını tetikleyen faz olmasından dolayı önemlidir, fakat dayanıma önemli bir katkı sağlamaz (Robson, 1962). Bu fazın fazla bulunması halinde ani sertleşme yaşanacağından üreticiler tarafından özellikle dikkat edilmelidir (Adams, 2015; Gosselin, 2009).

Gehlenit - Dikalsiyum alüminosilikat ($C_2AS = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$): C_2S gibi, C_2AS da yavaş bir şekilde sertleşir ve ileriki yaşlarda mukavemete katkıda bulunur (Robson, 1962; Taylor 1997). KAC klinkerinin hızlı soğutulması sırasında C_2AS 'in oluşma olasılığı daha yüksektir (Pöllmann, 2012). Bu fazın, bölüm 2.6.2'de değinildiği üzere, stratlingite faz oluşumunda da etkisi vardır (Gosselin, 2009).

Ferrit - Tetrakalsiyumalüminoferrit ($C_4AF = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$): Priz süresine ve dayanım gelişimine az da olsa katkı sağlar (Kırca, 2006)

Dikalsiyum silikat ($C_2S = 2CaO \cdot SiO_2$): PC'deki gibi davranır, yani hidratasyonu yavaştır ve mukavemete katkısı erken yaşlardan ziyade ileri yaşlarda olur.

Grossite ($CA_2 = CaO \cdot Al_4O_7$): Bu fazın miktarı ve önemi Al_2O_3 içeriği ile artar (Pöllmann, 2012). CA_2 fazı doğada CA'dan daha fazla refrakter olma eğilimindedir, fakat daha az reaktiftir. Normal sıcaklıklarda su ile reaksiyona girmeme eğiliminde olmasına rağmen, artan sıcaklık ile birlikte bazı hidratlar oluşturur. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta ve CA'nın bulunduğu durumda, CA_2 fazının hidratasyonu oldukça hızlıdır (Pöllmann, 2012).

Diğer faz yapıları; spinel fazlar, ferrit, silis ve demir elementlerini içerir. Bu fazlar, çimentonun CA bazlı ana fazları dışında kalan bölümleri tamamlamaktadır. Bu yüzden bu fazların varlığı ve doğru kontrolü, üretim aşamasında önemlidir. Bu fazlar ilerleyen dönemlerde aktif rol oynayıp yüksek ısı çıkarmalarına rağmen, C/A oranı yüksek olan fazlar gibi hidrasyonun başlangıç aşamalarında önemli rol üstlenmemektedirler (Scrivener, 1998).

2.3 KAC'ın Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri

Kalsiyum alüminat çimentosu (KAC) ve Portland çimentosu (PC) arasındaki en temel fark; priz alma ve sertleşme sırasında oluşan aktif fazların farklı olmasıdır. Portland çimentoları kalsiyum ve silisyum oksitleri ile C_3S ve C_2S fazlarını oluşturur ve su ile tepkimeye girmesi halinde CSH ve CH ürünlerini meydana getirir. Diğer taraftan KAC, kalsiyum oksit ve alüminyum oksitleri ile monokalsiyum alüminat (CA) oluşturur ve su ile birleştiğinde; yarı kararlı (CAH_{10} , C_2AH_8) ve kararlı hidratlar (C_3AH_6 ve AH_3) ile kristalize olmuş zayıf jel fazlarını meydana getirir (Fryda, Scrivener, Chanvillard ve Féron, 2001; Gosselin, 2009; Gülgün, 1996; Kırca, 2006; Scrivener ve Capmas, 1998; Sucu ve Delibaş, 2015; Pöllman, 2012).

Kalsiyum alüminat çimentoları diğer birçok yıpratıcı kimyasal etkiye karşı iyi bir dirence sahip olmakla birlikte, 6 saatte hızlı bir şekilde sertleşir ve 24 saatte içinde Portland çimentosunun sahip olduğu 28 günlük eş değer dayanıma sahip beton üretilebilir. Alümina içeriğinin artması ile birlikte, daha yüksek refrakterlik ve daha yüksek aşınma direnci sağlanabilmektedir (Kırca, 2006; Taylor, 1990).

2.3.1 Priz Süresi

Kalsiyum alüminat çimentosunun priz süresi, kireç-alümina (C/A) oranının artması ile aşamalı olarak azalmaktadır. Kırca (2006); KAC çimento hamurunda priz bitiş süresinin yaklaşık 4 saat olduğunu rapor etmiştir. KAC'ın 6 saatte ulaştığı basınç dayanımı 40 MPa'ya kadar çıkabilmesine rağmen priz süresi Portland çimentosuna

benzerdir. Portland çimentolarında priz süresini belirleyen en önemli faz C_3A fazıdır. Kireç açısından zengin kalsiyum alüminat fazı C_3A , su ile hızla reaksiyona girer ve ani prizi önlemek için Portland çimentosu klinkerine öğütme esnasında alçıtaşı eklemek gerektirir. Diğer bileşen CA_2 aşırı derecede yavaş reaksiyona girer ve ayrıca CA_6 normal koşullar altında etkisizdir.

Kalsiyum alüminat çimentosunda saf CA fazının priz süresi yaklaşık 18 saattir; fakat kalsiyum alüminat çimentolarında görülen yaklaşık 4 saatlik olan daha kısa priz süresi, kireç bakımından zengin $C_{12}A_7$ fazının varlığından kaynaklanmaktadır. $C_{12}A_7$ 'nin bu güçlü etkisi, priz süresinin azalmasına ve buna bağlı olarak erken sertleşmeye neden olabilmektedir. Bu nedenle, $C_{12}A_7$ miktarı, üretim sırasında bu değişkenliği önlemek için sık sık kontrol edilir. Kalsiyum alüminat çimentosunun hızlı priz süresinden sırasıyla $C_{12}A_7$, C_3A , CaO fazları, ortalama priz süresinden CA fazı ve yavaş priz yapmasından ise CA_2 ve C_4AF fazları sorumludur (Alpaslan, 2019). C/A oranı 1,06'ya kadar olan sistemler için priz 6-12 saat olabilmekte iken, 1,20'nin üzerindeki oranlarda hemen priz oluşabilmektedir (Taylor, 1990).

KAC'ın priz süresi sıcaklık faktörüne bağlı olarak da değişebilmektedir. Taylor (1990), priz süresinin $0^\circ C$ ile yaklaşık $20^\circ C$ arasında kısaldığını, $28-30^\circ C$ aralığında ise priz süresinin $20^\circ C$ 'dekinin 8 katı kadar arttığını, sıcaklık $30^\circ C$ 'nin üstüne çıktığında ise, yine çok hızlı şekilde kısaldığını belirtmiştir. Bushnell-Watson ve Sharp (1990a) ile Scrivener, (2003), priz süresinin sıcaklık artışı ile arttığını ve $26^\circ C$ ile $30^\circ C$ arasında maksimuma ulaştığını, ardından sıcaklık bu sınırların üstüne çıktıkça veya altına düştükçe Taylor (1990)'ın bildirdiği şekilde priz süresinde etkili bir azalma olduğunu tespit etmiştir. Bushnell-Watson ve Sharp (1990a), priz süresindeki gecikmenin, susuz çimento tanelerinin etrafında daha fazla çözünmeyi önleyen ve priz süresini yavaşlatan kristal bir bariyer oluşumundan kaynaklanabileceğini öne sürmüştür. Scrivener (2003), priz süresindeki sıcaklığa bağlı değişen bu durumun KAC'ın hamur karışımlarında görüldüğünü, betonda bulunan agregaların karıştırılması sırasında kendiliğinden ısınma ve sürtünme nedeniyle bu durumun kolayca gözlemlenmeyeceğini bildirmiştir.

Bushnell-Watson ve Sharp (1990b); C_2S içermeyen sentetik KAC hamurlarında aynı priz süresi davranışını gözlemlemiş ve davranışın CA'nın hidratasyonu ile ilişkili olduğunu öne sürmüştür. Saf CA üzerinde yapılan çalışmada, priz süresinin $12^{\circ}C$ 'de 2 saatten, $27^{\circ}C$ 'de 12 saate çıktığını, ardından hızla azaldığını belirlenmiştir. Bushnell-Watson ve Sharp (1990b); $20^{\circ}C$ ile $30^{\circ}C$ arasındaki priz süresi artışının, bu özel sıcaklıklar arasında C_2AH_8 'in oluşumundaki zorluktan kaynaklanabileceğini öne sürmüştür. Deneysel çalışmalar sıcaklık artışı ile CAH_{10} oluşumunun giderek daha zor hale geldiğini ve $29^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda bu fazın oluşmadığını göstermiştir (Capmas, Menetrier-Sorrentino ve Damidot, 1990). Ek olarak, $30^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklık aralığında yavaş olan C_2AH_8 oluşumu $30^{\circ}C$ 'nin üzerinde daha elverişli hale gelmektedir (Bushnell Watson ve Sharp, 1990a). Bu araştırma sonucuna göre, sıcaklık $28^{\circ}C$ 'den uzaklaştıkça, daha düşük sıcaklıklarda CAH_{10} ve daha yüksek sıcaklıklarda C_2AH_8 'in oluşma ihtimalinin artmasına bağlı olarak priz süresi kısalmaktadır.

KAC'ın priz süresi, katkı maddeleri ile de ayarlanabilmektedir (Kırca, 2006). Şekerler ve çoğu asitler gibi birçok katkı maddesi, ciddi bir priz geciktirici özelliğe sahiptir. Bununla birlikte, sitrik asit veya sodyum sitrat gibi geciktiriciler de saha uygulamalarında çalışma süresi yaratmak adına faydalı etkilere sahiptir. KAC'lar için yaygın olarak kullanılan etkili priz hızlandırıcılar ise lityum tuzlarıdır. Magnezyum klorür ve kalsiyum sülfat gibi bazı kimyasallar, konsantrasyonlara bağlı olarak geciktirici veya hızlandırıcı olarak işlev görebilmektedir (Sengül, 2018). Portland çimentosu ile karıştırma durumu da KAC'lı çimentoların priz süresini hızlandırmakta olup, kullanım oranına bağlı olarak belirli oranlarda ani priz oluşabilmektedir. Bununla birlikte, bu ikili sistem bileşenleri uygun oranlar seçilerek kontrollü bir şekilde istenilen priz süresi ayarlanabilir (Gawlicki, Nocun-Wzelik ve Bık, 2010). KAC hidratasyonunu hızlandırma etkisinin literatürde %10 ve %20 aralığında Portland çimentosu ilavesiyle elde edildiği iddia edilmektedir (Gawlicki vd., 2010). KAC'a Portland çimentosu dışında alçı, cüruf ve kireç gibi katkı ilaveleri de priz süresinin değişimine etki edebilmektedir. Kırca, (2006) yaptığı bir çalışmada ilave edilen katkı tipi ve oranına bağlı olarak priz süresindeki değişimleri Tablo 2.2'deki gibi özetlemiştir.

Tablo 2.2 Katkı ilavesine bağı KAC'lı sistemlerin priz başlangıç ve bitiş süreleri (Kırca, 2006)

| Ağırlıkça ilave % | Priz başlangıcı (dk) | Priz bitışı (dk) |
|-------------------|----------------------|------------------|
| KAC | 260 | 300 |
| KAC-%20 YFC | 275 | 305 |
| KAC-%40 YFC | 280 | 330 |
| KAC-%60 YFC | 169 | 259 |
| KAC-%0,5 Alçıtaşı | 118 | 288 |
| KAC-%2 Alçıtaşı | 21 | 36 |
| KAC-%4 Alçıtaşı | 25 | 40 |
| KAC-%25 PC | 163 | 203 |
| KAC-%50 PC | 95 | 180 |

Aydın ve Ural (2019); KAC ve PC'nin erken priz alma süresi, basınç ve eğilme dayanımları, kimyasal, mineralojik özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca KAC'ın kimyasal ve mineralojik özellikleri ile priz süresi, eğilme ve basınç dayanımı arasındaki ilişkilerini de araştırmıştır. Sonuçlara göre KAC'ın prize başlama süresi ortalama 235(\pm 35) dakika iken priz bitışı 250(\pm 35) dakika, PC'nin ise prize başlama süresi yaklaşık 180(\pm 80) dakika iken prizi bitirme süresi 240(\pm 80) dakikadır. Bu durumda PC'nin, KAC'a göre daha erken prize başladığı fakat eş zamanlarda prizi bitirdiği söylenebilmektedir.

2.3.2 İşlenebilirlik

Kalsiyum alüminat çimentolu betonların işlenebilirliği, katkı kullanılmayan durumlarda, aynı S/Ç oranına sahip Portland çimentosu betonlarına benzerdir. Araştırmacılar kalsiyum alüminat çimentosunun düşük S/Ç oranlarında (0,4'ten düşük değerlerde) kullanılması ile dönüşüm reaksiyonlarından dolayı meydana gelen olumsuz etkilerin önüne geçilebildiğini savunmuştur; fakat düşük S/Ç kullanılması durumunda da kıvam ve kıvam koruma problemleri yaratabilmektedir (Alpaslan ve Tosun-Felekoğlu, 2019). Bu durumlarda kıvam ve işlenebilirliği geliştirmek için ligno-sülfonat ve sodyum sitrat gibi klasik akışkanlaştırıcıların, KAC'larla makul

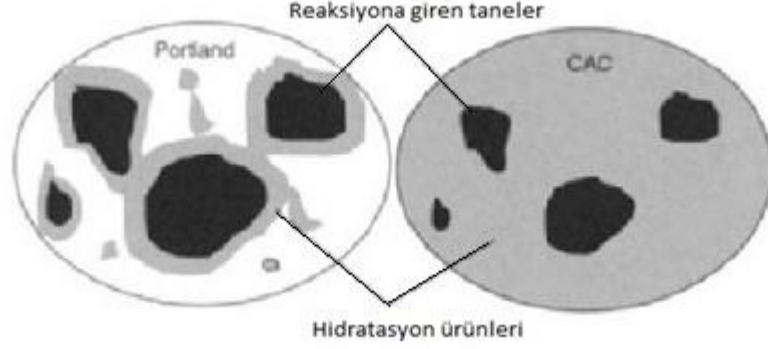
ölçüde iyi çalışabildiği görülmüştür. Geçmiş çalışmalarda; naftalin ve melamin sülfonat esaslı süperakışkanlaştırıcıların çok etkili olmadığı; günümüzde yapılan çalışmalarda ise yeni nesil kullanılan polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı katkıların KAC'larla etkili olduğu tespit edilmiştir. S/Ç oranının yaklaşık 0,30-0,40 olduğu aralıkta işlenebilirliğini 2 saatten fazla koruyan beton elde etmek mümkündür. Bu betonların, 8 saat içinde 5°C'lik ortam sıcaklıklarında bile 30 MPa dayanım kazandığı bildirilmiştir (Scrivener ve Capmas, 2003).

Alpaslan ve Tosun-Felekoğlu (2019) farklı tipteki polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcı A, B ve C tipi kimyasal katkıların kalsiyum alüminat çimentosunun kıvam korumasına yönelik etkilerini araştırmışlardır. Kimyasal katkı içermeyen çimento hamurunun, süperakışkanlaştırıcı kullanılması ile 90 dakika sonra bile akışkanlığını önemli ölçüde koruyabildiğini tespit etmiştir. Sonuçlar, A tipi polikarboksilat bazlı katkının çimento kütlelerinin %0,03' ü gibi çok düşük dozajlarda bile KAÇ ile reolojik yönden uyumlu olduğunu ve bu uyumu uzun süre koruyabildiğini göstermiştir.

2.3.3 Reaksiyon Hızı ve Isı Değişimi

Portland çimentosunda hidrasyon reaksiyonu, hidrate olmamış çimento tanelerinin yüzeyinde başlamakta ve hidrasyon sürecinin ilerlemesi ile birlikte yüzeyde çimento taneleri etrafında hidrate ürünlerin birikmesiyle devam etmektedir. Birkaç saatten sonra reaksiyon hızı yavaşlamaya başlamaktadır. KAC'larda ise hidrasyon ürünleri, hidrate olmamış tanelerin yüzeyinden matris alanı boyunca dağılırarak oluşmaktadır (Şekil 2.5). Reaksiyon hızı tepkimeye giren maddelerden (su veya çimento) birinin tükenmesinden veya hidratların oluşması için matristeki alan yetersizliğinden dolayı yavaşlar (Gosselin, 2009; Scrivener, 2001; Taylor, 1997). Bu reaksiyon işlemi, KAC betonunun hızlı sertleşmesine yardımcı olur ve 6 saatte 20 MPa üzerinde ve 24 saat içinde 40 MPa'nın üzerinde dayanım elde etmesini sağlayabilmektedir. Hızlı reaksiyonun sonucu olarak hidrasyon ısı nispeten daha kısa bir sürede artmaktadır (Adams, 2015; Scrivener, 1998). PC'ye benzer şekilde,

tanelerin inceliği arttırılarak KAC'ın hidrasyon hızı arttırılabilir (Klaus, Neubauer ve Goetz-Neunhoeffler, 2015).



Şekil 2.5 Portland ve kalsiyum alüminat çimentosunun hidrasyon şekli (Scrivener, 1998).

Hidrasyon ısısına bağlı hızlı sıcaklık artışının sonucunda, yüzeyin kurumasını önlemek için betonun ıslak tutulması sağlanmalıdır. Büyük elemanlar için kalıbın erken (yaklaşık 6 saat) çıkarılması ve yüzeye su püskürtülmesi ile nemli tutulması önerilmektedir. Hidrasyon ısısına bağlı sıcaklık artışının sağladığı bir önemli avantaj olarak soğuk havalarda ve hatta sıfırın altındaki sıcaklıklarda, betonun hidrasyona başlamadan önce donmasını önlemek koşuluyla, beton dökme işlemi yapılabilmektedir (Scrivener, 1998). Hidrasyon reaksiyonlarının çok hızlı meydana gelmesinden dolayı, bu reaksiyonlar sırasında açığa çıkan enerji de çok yüksek olmaktadır. Bu nedenle, döşeme kalınlığı 20-30 cm'den fazla olan beton dökümlerinde ulaşılan sıcaklık 70°C mertebelerine ulaşmakta olup, kütleme esnasında çok daha yüksek sıcaklıklar gözlemlenebilmektedir (Sorrentino, 1995; Sucu ve Delibaş, 2015).

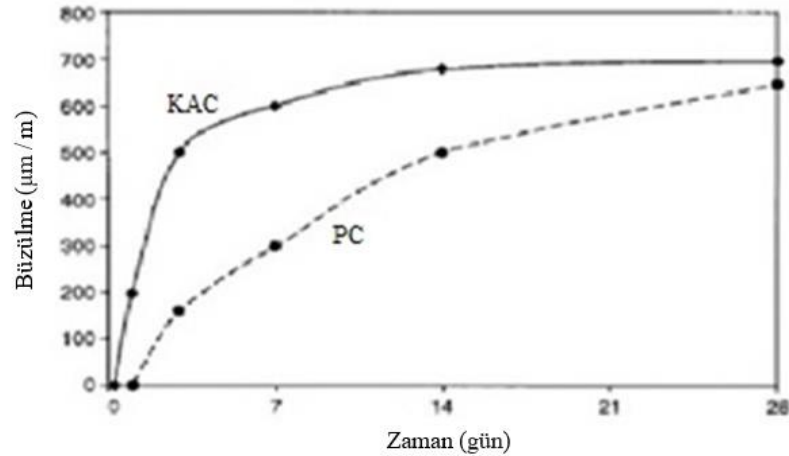
2.3.4 Büzülme

Kuruma büzülmesi, sertleşmiş betondaki su kaybına bağlı meydana gelen büzülme şeklidir (Mehta ve Monteiro, 2006). Çimento hamurunun iç bağıl nemi, atmosferik bağıl nem ile dengeye ulaşana kadar kuruma büzülmesi meydana gelmeye devam etmektedir. Su buharlaştıkça betonda çekme gerilmeleri oluşmaktadır. Sonuç olarak, tüm hamur matrisi boyunca büzülmenin kısıtlanması sonucu çatlamaya yol açabilecek seviyede yeterince büyük bir iç gerilme oluşabilmektedir. Betonun kuruma

büzülmesini birçok faktör etkileyebilmektedir; çimento tipi ve inceliği, mineral katkı bileşimi ve inceliği, agrega tipi, agrega boyutu, su/çimento oranı (S/Ç), bağıl nem, katkı maddeleri, kür süresi ve beton numunesinin boyutu bu faktörler arasında gösterilebilmektedir (Adams, 2015).

Kalsiyum alüminat çimentoları yapıları itibari ile büzülmeye karşı kontrollü çimentolar olarak bilinmektedir (Scrivener, 1998). Metastabil fazdan stabil faza geçiş sonucunda, kararlı fazların daha az su bağlamaları nedeni ile açığa bırakılan su miktarı artmaktadır. Bu dönüşüm sonucunda matrise bırakılan su buharlaşarak kaybolur ve beton bünyesinde büzülmeye sebebiyet vermektedir (Ideker, 2008; Scrivener, 1998).

Kuruma büzülmesi üzerine yapılan araştırmalar, KAC betonunun zamana bağlı toplam kuruma büzülmesinin PC betonuna benzer olduğunu göstermiştir; ancak, erken yaşlardaki kuruma büzülmesi PC betonuna kıyasla çok daha hızlı gerçekleşmektedir (Ideker, 2008; Scrivener 1998) (Şekil 2.6). KAC betonunun erken yaşlarında hızlı bir şekilde büzülmesi çatlama eğilimi sergileyebilmesine rağmen, KAC sistemlerinde gözlemlenen hızlı mukavemet kazanımı, bu etkiyi ortadan kaldırmak için bir çözüm olarak görülebilmektedir (Scrivener, 1998).



Şekil 2.6 40 x 40 x 160 prizmalarda 20°C, %50 bağıl nemde ölçülen KAC ve PC beton için büzülme karşılaştırması (Scrivener, 1998)

Adams ve Ideker (2014), büzülme davranışının genellikle 20°C'de hızlı bir şekilde gerçekleştirdiğini bildirmiştir. Bu büzülme davranışı, 20°C'de meydana gelen yarı kararlı hidratların hızlı oluşumuna bağlanmıştır. Bu etkileri en aza indirmek için Portland çimentolarında uygulanan; uzun süreli nemlendirme kr, hamur hacmini en aza indirmek için iyi gradasyona sahip agrega kullanımı, derz mesafelerini uygun aralıklarla uygulama (donatısız bölümlerde yaklaşık 3 m'ye kadar) ve ince kesitlerde polimerik lif kullanımı gibi yöntemlere başvurulabileceği bildirilmiştir.

Bentivegna (2012), sıcaklığın kürleme sırasında önemli bir faktör olduğunu bildirmiştir. Sıcak ortamlarda dökülen beton numunelerinde genleşme, soğuk ortamlarda dökülen numunelerde ise büzülme görülebildiğini bildirmiştir. Bu deformasyonun nasıl olduğunu ve ne düzeyde olduğunu anlamak, onarım durumlarında iyi bir bağ elde etmek için çok önemli olduğunu savunmuştur. Bu sonuçları doğrulamak ve genişletmek için daha fazla araştırma gerektiğini vurgulamıştır.

Adams ve Ideker (2014), PC betonu ile KAC betonunun kuruma büzülmesini incelemiştir. 23°C'de %50 bağıl nem odasında 90 günlük kurutmadan sonra, KAC sisteminin PC sistemine kıyasla daha yüksek düzeyde (%0,06 oranında) kuruma büzülmesi yaşıadığını gzlemlemiştirlerdir. Adams ve Ideker (2014), ayrıca nemli kr süresi uzunluğunun kuruma çekmesi üzerindeki etkisini de incelemiştir. 10 saat ve 24 saat boyunca kürlenen numuneler arasında kuruma büzülmesi miktarında önemli bir fark olmadığını tespit etmişlerdir. Bu araştırma, kr süresinin en aza indirildiği tesis veya yol kaplamalarında hızlı onarım ortamlarında KAC kullanımı için önemlidir.

2.4 KAC'ın Hidratasyon ve Dönüşüm Temelleri

Çimento tanelerinin su ile reaksiyona girerek rijit bir yapıya dönmesi olayına hidratasyon denir. Kalsiyum alüminat çimentosunda hidratasyon süreci, Portland çimentosundaki sürece büyük ölçüde benzer şekilde işlemektedir. Hidratasyon işlemi sonucu, hidrate olmamış çimento taneleri ve suyun bir araya gelmesi ile çimento

taneleri arasında boşlukların bağlantılarını oluşturan daha büyük hacimle hidrate faz yapısı oluşur (Fryda vd., 2001).

PC'de hidrasyonun %60-80'i PC'nin tipine bağlı olarak 28 günde meydana gelirken, KAC'da hidrasyonun büyük bir kısmı ilk 24 saat içinde tamamlanır (Kırca, 2006). Hidrasyon işlemi sonucunda PC ve KAC arasındaki en belirgin fark; priz alma ve sertleşme sırasında oluşan fazların birbirinden farklı olmasıdır. Portland çimentosu kalsiyum ve silisyum oksitleri ile C₃S ve C₂S fazlarını oluşturarak, su ile birleştiğinde CSH ve CH hidratlarını oluşturmaktadır. Kalsiyum alüminat çimentosu temel fazı olan CA, su ile reaksiyona girdiğinde, Ca⁺² ve Al(OH)⁻⁴ iyonları su içinde dağılır. Bu iyonların su ile birleşmesi sonucu; CAH₁₀, C₂AH₈, C₃AH₆ ve AH₃ ve zayıf kristalize olmuş jel fazları oluşur (Adams, 2015; Fentiman vd. 2014; Fryda vd., 2001; Gülgün, 1996; Kırca, 2006). Bu hidratlar; metastabil - yarı kararlı hidratlar (CAH₁₀, C₂AH₈) ve stabil - kararlı hidratlar (C₃AH₆ ve AH₃) olmak üzere iki ana kategoriye ayrılır (Gosselin, 2009; Pöllman, 2012). Bu hidrate fazlara ait özellikler Tablo 2.3'de sunulmuştur.

Tablo 2.3 KAC hidrate ürünleri ve özellikleri (Gülgün, 1996; Kırca, 2006; Scrivener, 1998)

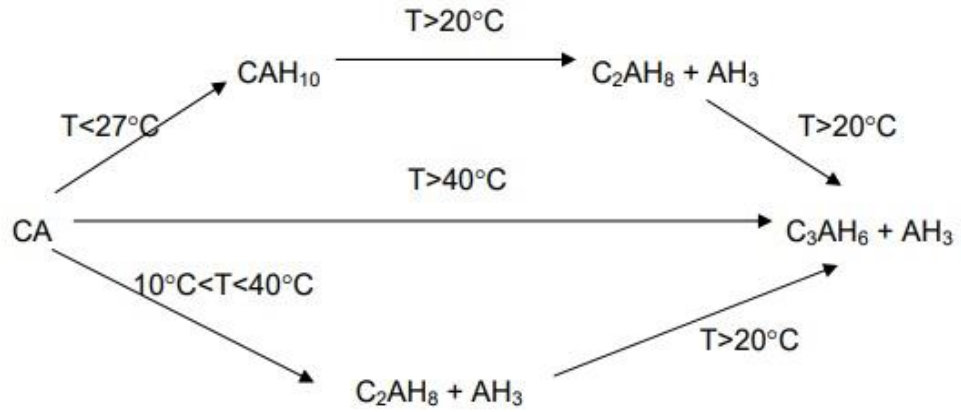
| Hidrate ürünler | Yapısı ve Morfolojisi | Yoğunluk (g/cm³) | Bağladığı Su Miktarı % |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| CAH ₁₀ | Metastabil – Altıgen prizma | 1,72 | 53 |
| C ₂ AH ₈ | Metastabil – Altıgen plakalar | 1,95 | 40 |
| C ₃ AH ₆ | Stabil – Kübik yamuklar | 2,52 | 28 |
| AH ₃ | Stabil – Altıgen prizma | 2,42 | 35 |

Kalsiyum alüminat çimentosunun hidrasyon sürecinde, farklı fazlar birbirleri ile reaksiyona girdiğinde, en düşük enerjiye sahip yeni bir faz oluşturmak için tepki vermeye ve yeniden bir reaksiyona girme eğilimindedirler. Bununla birlikte, oluşması gereken iyonların yeniden düzenlenmesi nedeniyle stabil (kararlı) fazların hemen oluşması oldukça zordur. Bazı durumlarda çeşitli faktörlere bağlı olarak metastabil (yarı kararlı) fazların oluşumuna neden olur. Metastabil fazlar, hidrate olmamış faz topluluğundan daha düşük bir enerjiye sahiptirler, fakat stabil faz topluluğundan daha

yüksek bir enerjiye sahiptirler. Daha düşük enerjiye sahip faz yapısı oluşturma eğilimi de stabil fazların oluşumu için bir itici güç sağlar. Alüminyum alaşımları gibi diğer sistemlerde de metastabil fazların oluşumu oldukça yaygındır. Metastabil fazdan stabil faza dönüşüm gerçekleştikçe enerji azalmaktadır (Çimsa 2019; Fryda vd., 2001, Scrivener, 1998; Son vd., 2019).

Şekil 2.7’de görüldüğü üzere, sıcaklığın 10°C olduğu mertebelerde meydana gelen tek hidratasyon ürünü CAH₁₀’dur ve bu faz 27°C’ye kadar C₂AH₈ ve AH₃ ile birlikte oluşabilmektedir. 27°C’ye kadar olan sıcaklıklar için oluşacak ilk hidratlar genellikle altıgen yapıdaki CAH₁₀, C₂AH₈ ve AH₃ fazıdır. CAH₁₀ ve C₂AH₈ fazları zaman ile kübik forma dönüşmektedir. 40°C’nin üzerinde hidratasyon ile doğrudan kübik yapıdaki kalsiyum alüminat hidrat C₃AH₆ ve AH₃ oluşmaktadır. Tüm kür yaşları için sıcaklık 60°C ise, sadece kübik faz ve AH₃ görünür (Adams, 2015; Fryda vd., 2001; Gosselin, 2009; Kırca, 2006; Son vd., 2019). Bu hidratların oluşumu; sıcaklık, nem, zaman ve S/Ç faktörlerine bağlı değişim göstermektedir (Gosselin, 2009; Pöllman, 2012).

Dönüşüm reaksiyonları yüksek sıcaklık ve nemli ortamlar altında daha hızlı gerçekleşmektedir (Matusinovic, Vrbos ve Sipusic, 2005). Robson (1962)’a göre, 25°C’de dönüşümün çok yavaş gerçekleştiği ıslak veya kuru durumun fark etmediği belirli bir geçiş sıcaklığı vardır. Bununla birlikte, sıcaklık yükseldikçe nem daha önemli hale gelmektedir. KAC matrisinin nemi azaldıkça dönüşümün tamamlanması için gereken süre büyük ölçüde artar; yani nemli koşullar sağlandığında dönüşüm daha hızlı gerçekleşir ve bağıl nem KAC matrisinin doyma seviyesinin altına düşerse dönüşüm hızı önemli ölçüde azalır (Odler, 2000; Robson, 1962).



Şekil 2.7 Stabil olmayan, metastabil ve stabil hidratların dönüşüm aşaması (Kırca, 2006)

Termodinamik olarak CAH₁₀'un doğrudan C₃AH₆'ya dönüşmesi mümkün olmasına rağmen, C₂AH₈ çekirdeklenme (oluşum) kolaylığı nedeniyle genellikle bir ara faz olarak meydana gelebilmektedir. Stabil fazlar mevcut olduğunda, sıcaklıkta tekrar bir düşüş meydana gelse bile bu fazlar oluşmaya devam etmektedir (Kırca, 2006).

Gosselin (2009), KAC hamurunun 70°C'de kürlendiğinde, C₂AH₈ oluşumunun 30 dakikada zirve yaptığını, ancak ilk üç saat içinde C₃AH₆ ve AH₃ fazlarına dönüştüğünü gözlemlemiştir. Rashid, Barnes ve Turrillas (1992) yaptığı çalışmada; 90°C'de C₃AH₆'nın varlığının gözlemlenmesinden önce bir ara faz olarak C₂AH₈ oluşumunu tespit etmiştir. Ayrıca CAH₁₀'un C₃AH₆'ya doğrudan dönüşümünün bir reaksiyon yoluyla gerçekleşebileceğini öne sürmektedir; ancak Scrivener (2001); bunun pek mümkün olmadığını ve C₂AH₈ ile C₃AH₆'nın kristal yapıları arasındaki benzerliklerden dolayı C₂AH₈ oluşumunun her zaman meydana geldiğini belirtmektedir.

Bu farklı fazların oluşumu önemlidir; çünkü çok farklı yoğunluklara sahiptirler ve farklı miktarlarda birleşik su içermektedirler. Hidratların dönüşüm mekanizmasına bağlı olarak; metastabil hidratların stabil hidratlara dönüşümü gerçekleştiğinde katı hacminde azalma ve matrise bırakılan hidrata bağlı olarak porozitede bir artış ve bunun sonucunda mukavemette azalma meydana gelmektedir (Fryda vd., 2001; Gosselin ve Scrivener, 2008; Litwinek ve Madej, 2020; Scrivener, 1998).

Kalsiyum alüminatlı çimentolar hidrasyon dönüşümü sonucu oluşturduğu fazların yapısı ve sıcaklık etkisinin neden olduğu faz değişimi nedeni ile uzun dönemli uygulamalarda dayanım sorununa yol açabilmektedir. Son yıllarda, bu dönüşüm mekanizmasını engelleyen ve faz yapısının stabil hale getirildiği sistemler için çeşitli öneriler yapılmıştır (Kırca, Yaman ve Tokyay, 2013; Majumdar ve Singh, 1992; Yang, Ann ve Jung, 2019). Özellikle, kalsiyum alüminat çimentosunu farklı katkı malzemeleri ile beraber kullanarak faz yapısını stabil hale getirebilme düşüncesi ön plana çıkmıştır (Scrivener, 1998). Reaktif silis-cüruf, silis dumanı, metakaolin, anhidrit alçı vb. içeren malzemelerin katkı olarak eklenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Fentiman vd., 2014; Gosselin, 2009). Bu ikili sistemler kurularak hidrasyon sonucu oluşan yeni ürünlerin daha stabil yapıda olması ile uzun vadede olumlu sonuçlar alınması hedeflenmiştir. KAC faz dönüşümünün engellenmesi üzerine yapılan çalışmalar, kütleme sıcaklığını kontrol ederek C_3AH_6 oluşumunu arttırmayı ve silikat kaynağı dahil ederek doğrudan C_2ASH_8 oluşumunu teşvik etmeyi amaçlamaktadırlar (Ding, Fu ve Beaudoin, 1995; Son, Park, Jang ve Lee, 2018).

2.5 Dönüşümü Etkileyen Faktörler

Kalsiyum alüminat çimentosunun hidrasyonunda, metastabil ve stabil hidratların ardışık oluşumundan dolayı KAC betonlarının mukavemet gelişimi PC betonuna göre daha karmaşık yapıdadır. Ancak, bilinmesi gereken birkaç durum vardır:

- Dönüşüm termodinamik olarak kaçınılmaz bir süreçtir, bu nedenle tasarım yapılırken dönüştürülmüş dayanım dikkate alınmalıdır.
- Dönüşüm gerçekleştiğinde, stabil hidratlar var olur ve bu nedenle mukavemet de stabildir; geri kalan hidrate olmamış fazların da uzun dönemli süreçte reaksiyona girip hidrate olması ile birlikte dayanımın daha da artması mümkündür (Fyrda vd., 2008; Scrivener, 2001).
- PC betonları ve diğer gözenekli malzemelerde olduğu gibi, mukavemet ile ilgili en önemli faktör porozitedir. Kalsiyum alüminat çimentosunun hidrasyon sürecinde;

yarı kararlı altıgen hidratların kendinden daha yüksek yoğunluğa sahip kararlı kübik hidratlara dönüşümü sonucu porozitede artış meydana gelmektedir (Bizzozero, 2014).

2.5.1 Sıcaklık Etkisi

Kalsiyum alüminat çimentosunun hidratasyon süreci sıcaklık değişimine bağlı olarak değişim göstermektedir. 20°C'ye kadar olan sıcaklıklarda CAH₁₀ fazı baskın olmaktadır ve sıcaklığın bu mertebelerde korunması ile birlikte bu faz uzun dönemli stabil faz olarak kalabilmektedir. Sıcaklığın 20°C üzerine çıkılması ile birlikte, zamanla katı hacmi ve dayanımı daha düşük olan C₃AH₆ ve AH₃ fazlarına dönüşüm gerçekleşmektedir (Fentiman vd., 2014; Adams, 2015). CAH₁₀ ve C₂AH₈ fazlarından C₃AH₆ fazına tam dönüşümün gerçekleşme süresi sıcaklık derecesine bağlı olmakla birlikte; 20°C sıcaklıkta birkaç yıl alabileceği, sıcaklık artışına bağlı olarak 50°C'ye çıktığında bu sürenin saat bazına indiği Tablo 2.4'te açıkça görülebilmektedir (Odler, 2000). Bu stabil fazlara geçiş durumunda matrisle bırakılan su oranı artmakta ve bu orana bağlı olarak mukavemette azalma gözlemlenmektedir. Bu nedenle sıcaklık, kalsiyum alüminat çimentosunun dayanım gelişimini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Sıcaklık değişimi etkisi ile uzun dönemli süreçte, metastabil alüminat hidratlarının, kararlı hale geçerken dayanım kaybına neden olma riski mevcuttur.

Tablo 2.4 Sıcaklığa bağlı olarak CAH₁₀ ve C₂AH₈'den C₃AH₆'ya dönüşüm süresi (Odler, 2000).

| Sıcaklık °C | CAH ₁₀ | C ₂ AH ₈ |
|-------------|-------------------|--------------------------------|
| 10 | 19 yıl | 17 yıl |
| 20 | 2 yıl | 21 ay |
| 30 | 75 gün | 55 gün |
| 50 | 32 saat | 21 saat |
| 90 | 2 dakika | 35 saniye |

Literatürde kalsiyum alüminat çimentolu üzerinde sistemlerde sıcaklık etkisinin tartışıldığı çalışmalar aşağıda yer almaktadır:

Smith, Chotard, Gimet-Breart ve Fargeot (2002), sıcaklığın KAC'nin hidrasyon ürünleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada 5°C, 20°C, 40°C ve 60°C olmak üzere 4 farklı kütleme sıcaklığı seçilmiştir. 5°C ve 20°C'de hidrasyon ürünleri sadece CAH₁₀, C₂AH₈ ve az miktarda AH₃ iken, 40°C ve 60°C'de CAH₁₀ ve C₂AH₈ yerine C₃AH₆, AH₃ olduğu görülmüştür. 40°C'de başlangıçta oluşan C₂AH₈'in bir kısmı zamanla C₃AH₆'ya dönüştüğü tespit edilmiştir.

Lamour, Monteiro, Scrivener ve Fryda (2001), %40 alümina içeriğine sahip KAC harçlarının kütleme sıcaklığındaki artışın, yarı kararlı hidratlar yerine daha kararlı hidratların oluşumuna neden olduğunu ve bu durumun da doğrudan basınç dayanımında bir azalmaya sebebiyet verdiğini belirtmiştir. KAC harçlarının sıcaklık artışına bağlı olarak basınç dayanımındaki azalma iki neden ile açıklanabilir. Birincisi dönüşüm ile CAH₁₀ ve C₂AH₈'in kimyasal olarak bağlı suyunun serbest kalması ile matrisin gözenekliliğinde meydana gelen artışın basınç dayanımında azalmaya sebebiyet vermesidir (Odler, 2000). İkinci sebebi ise C₃AH₆ ve AH₃ bağlarının CAH₁₀ ve C₂AH₈ bağlarından daha zayıf olmasından kaynaklandığı öne sürülmektedir (Andión, Garcés, Cases, Andreu ve Vazquez, 2001; Odler, 2000).

Antonovič, Kerienė, Boris ve Aleknevičius (2013) kalsiyum alüminat çimentonun hidrasyonu (S/Ç = 1) sırasında 5°C, 20°C ve 40°C sıcaklıklarda yapısının ve faz kompozisyonunun oluşumu üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Araştırmalarda taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını mikro analizi kullanılmıştır. 3 günlük hidrasyondan sonra kristal formda hidrate ürünlerin olduğu bulunmuştur. Buna göre, 5°C'de sadece CAH₁₀, 20°C sıcaklıkta CAH₁₀ ve C₂AH₈, 40°C sıcaklıkta C₃AH₆ ve AH₃ olduğu gözlemlenmiştir. Kalsiyum alüminat çimentosunun, 800°C sıcaklıkta ısıtıldığında kütleme sürecinde elde edilen hidratlar ayrılmış ve CA, CA₂ ve C₁₂A₇ mineralleri oluşmuştur. Çimentonun, 1000°C'ye ısıtılması sonucunda mikro yapıda önemli değişiklikler görüldüğü; ince partikül ve gözenek miktarının arttığı rapor edilmiştir.

Colleparadi, Monosi ve Piccioli (1995), kalsiyum alüminat çimentosuna %20 ve %40 oranında F tipi uçucu kül ikamesi ederek beton numuneler oluşturmuş; bu numuneleri 5°C, 20°C ve 40°C sıcaklıkta farklı kür koşullarına maruz bırakmıştır. Deney sonucunda, uçucu kül ikame edilen kalsiyum alüminat çimentolu beton karışımların, üç farklı kür sıcaklığında da önemli oranda dayanım kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. F tipi uçucu külün, kalsiyum alüminat çimentosunda meydana gelen altıgen hidratin sıcaklık değişimi ile birlikte kübik hidrata dönüşümünü önleyememesinden dolayı kalsiyum alüminat çimentosu ile birlikte kullanılmasının uygun olmadığı belirtilmiştir.

Kırca vd., (2013), KAÇ ve YFC karışımlarında kütlece %0 ile %80 arasında YFC / KAÇ oranlarına sahip harç numunelerini yedi farklı kürleme rejimine tabi tutmuş ve uzun dönemde sıcaklığın basınç dayanımına etkisini takip etmiştir. Sıcaklığın basınç dayanımı gelişimi üzerindeki etkisini anlamak için, 28. ve 210. günlerdeki KAÇ-YFC hamur numuneleri üzerinde XRD analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre; düşük sıcaklıklarda kürlenmiş katkısız KAC numuneleri, en yüksek dayanım seviyesine kadar sürekli bir dayanım artışı, ardından dönüşümün tamamen bittiği bir dayanım seviyesine kadar ciddi bir dayanım düşüşü yaşamıştır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklarda kürlendiklerinde, bir başlangıç tepe dayanımı yaşamadan benzer bir dayanım seviyesine kadar sabit bir dayanım artışı göstermişlerdir. Bu nedenle, farklı sıcaklıklarda kürlenmiş olsalar bile, katkısız KAÇ numunelerinin nihai basınç dayanımı aynı 20–30 MPa aralığında kalmıştır. Düşük sıcaklıklardaki katkısız KAÇ numunelerinin dönüşüm süresi, yüksek sıcaklıklarda kürlenene kıyasla daha uzundur. Ek olarak, başlangıçta düşük sıcaklıklarda kürlenme ve ardından yüksek sıcaklıkta kürlenme olayı, sürekli yüksek sıcaklıklarda kürlenene kıyasla daha uzun bir dönüşüm süresi ile sonuçlanmıştır. Katkılı numunelerde, 40°C'nin altındaki sıcaklıklarda kalsiyum alüminat hidratlar yerine stabil stratlingite oluşumu daha baskındır. Daha yüksek sıcaklıklarda, C₃AH₆ fazının stratlingite fazına göre daha hızlı oluştuğu ve 20°C'de kürlenmiş karışımlara kıyasla yaklaşık %40-50 daha az nihai mukavemete neden olduğu belirtilmiştir.

Zapata, Colorado ve Gomez (2020), sabit S/Ç oranı altında kalsiyum alüminat çimentosuna silis dumanı katkısı ekleyerek ikili karışımlar üzerinde sıcaklık etkisi üzerinde çalışmış, yüksek sıcaklık altındaki dayanım gelişimi ve TGA (Termogravimetrik analiz), DTG (Diferansiyel termal termogravimetrik) üzerine çalışmalar yaparak sıcaklık değişimine bağlı oluşan fazların durumunu incelemiştir. Silis dumanı eklenmesi ile oluşan stratlingite fazının 20°C’de stabil yapısını korurken, katkının %20 oranında ikamesiyle basınç dayanımında artış gözlemlendiğini, sıcaklığın 1000°C’ye yükselmesi ile birlikte stratlingite yapısının bozulduğu ve buna bağlı dayanımda azalma meydana geldiğini tespit etmiştir.

2.5.2 S/Ç ve Çimento Dozajı Etkisi

Su/çimento oranının (S/Ç) kontrolü, stabil hidratların mukavemet üzerindeki etkisi nedeniyle KAC betonlarında önemli bir faktördür. KAC betonlarının iyi derece dayanım ve dayanıklılık özellikleri göstermesi için S/Ç oranının düşük mertebelerde tutulması önerilmektedir (Fentiman vd., 2014). Farklı araştırmacılar, S/Ç oranının artması ile birlikte dönüşüm oranının arttığını belirtmiştir (Odler, 2000; Neville, 1975). Literatür çalışmalarına dayanarak S/Ç oranları için çeşitli öneriler oluşturulmuştur. Standart bir KAC'ı tamamen hidrate etmek için gereken kritik S/Ç değeri, düşük sıcaklıklarda (CAH₁₀ oluşumu için) 0,70 ve daha yüksek sıcaklıklarda (C₃AH₆ ve AH₃ oluşumu için) 0,35 olarak önerilmiştir. Diğer yandan, kalsiyum alüminat çimentosunda maksimum S/Ç oranının ortalama 0,35 değerlerinden büyük olmaması, bu sınırın aşılması halinde hamurun porozite yapısında artışa sebebiyet verip uzun dönemli dayanımını olumsuz yönde etkileyebileceği görüşü bildirilmiştir (Kırca, 2006). Bu sınırlarda tutulan S/Ç ile dönüşüme uğramış KAC betonu, yüksek dayanıma ve düşük geçirgenliğe sahip olacağı iddia edilmektedir.

Bununla birlikte, yüksek S/Ç oranının kullanılmasının uzun dönemli dayanım üzerindeki sonuçları, metastabil hidratların içeriği ile bağlantı kurularak değerlendirilebilmektedir. Yüksek oranda S/Ç kullanılması, uzun dönemdeki hidratasyon sürecinde metastabil hidratların oluşumunu sağlayarak yüksek dayanım sağlayabilir, ancak bu yanıltıcı olabilmektedir; çünkü bu fazlar zaman ve çevresel

faktörler ile birlikte tekrar dönüşüme neden olarak önemli bir dayanım kaybına uğrayabilmektedir. Dönüşümün etkisi S/Ç oranlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir.

Yüksek S/Ç oranlarında (>0.7), dönüşüm seviyesi en yüksektir. Bu durumda, sıcaklık düşük tutulursa, hemen hemen tüm reaktif anhidrit fazların metastabil hidratlara (CAH_{10} ve C_2AH_8) dönüşmesi için yeterli su ve alan mevcuttur. Dönüşüm meydana geldiğinde sıcaklığın etkisi ile birlikte daha yoğun yapıdaki stabil hidratların (C_3AH_6 ve AH_3) oluşumu, katı hacminde önemli bir azalmaya, porozitede artışa ve bunun sonucunda mukavemette azalmaya yol açabilmektedir. S/Ç oranının düşük tutulması halinde (<0.4), tüm çimentolar için metastabil hidratlar oluşturmak üzere reaksiyona girmek için yeterli su ve alan mevcut değildir. Bu durumda, daha fazla çimento ile reaksiyona sokmak için dönüştürülen su kullanılabilir. Katı hacminde net azalma görülür ve bu nedenle dönüşümden sonra yoğun, düşük gözenekli mikroyapılar elde edilebilmektedir. 0.4 'ten düşük S/Ç oranlarında, yarı kararlı hidratların kararlı hidratlara dönüşüm oranı azalır ve porozite değeri düşük seviyelerde kalır. Bu durumda daha yüksek dayanım değerleri elde edilebilmektedir (Scheinherrova ve Trnik, 2017). Ancak, bu düşük S/Ç oranları kıvam problemlerine neden olacağı için bu duruma çözüm olarak akışkanlaştırıcı veya süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkıların kullanılması önerilmektedir (Alonso, Palacios ve Puertas 2013).

Alpaslan ve Tosun-Felekoğlu (2019) kalsiyum alüminat çimentosunun farklı polikarboksilat bazlı katkıların (A ve B tip) kıvam performansı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Bu kapsamda, üç ayrı S/Ç oranına sahip (0.19, 0.21, 0.23) katkılı ve katkısız çimento hamurlarının kıvamları, su ile çimento karıştırıldıktan 0, 30, 60 ve 90 dakika sonra reometrede analiz edilmiştir. Reometreye giremeyecek kurulukta olan katkısız çimento hamurunun, katkı kullanımı ile birlikte 90 dakika sonra bile akışkanlığını önemli ölçüde koruduğu tespit edilmiştir.

Su/çimento oranı tüm betonların özelliklerini kontrol eden ana parametre olmasına rağmen, KAC betonlarında meydana gelen dönüşüm reaksiyonları bu seçimi daha önemli kılmaktadır (Scrivener, 1998). Literatür çalışmalarında; İngiltere'de 1973–

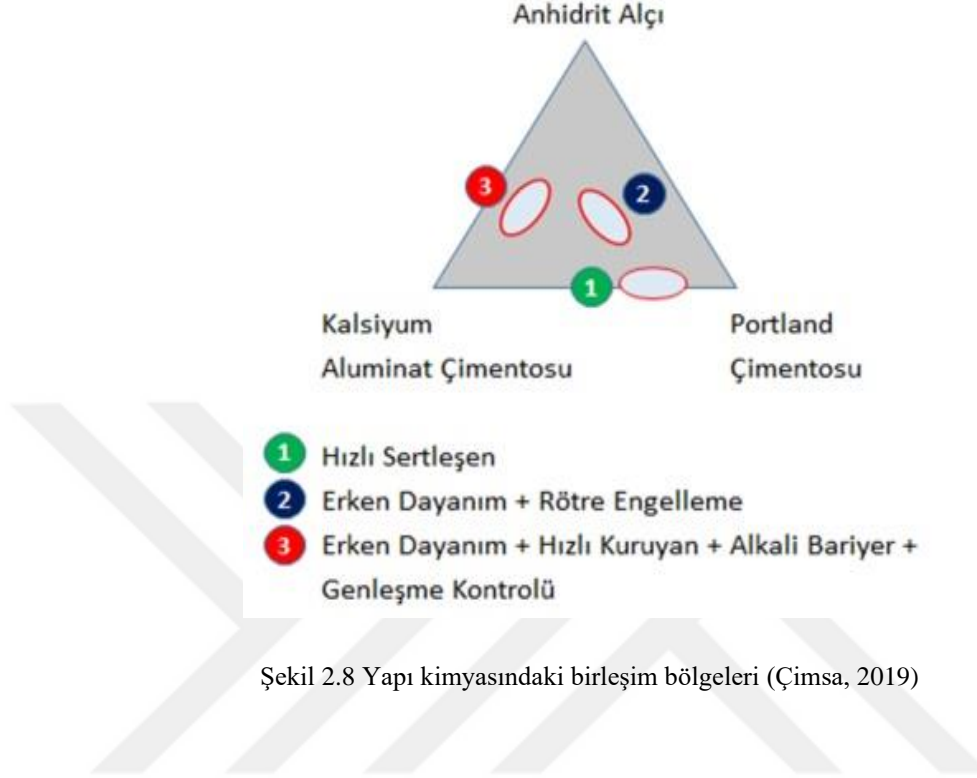
1974 döneminde bina göçmesi ile kısıtlanan KAC kullanımı ile ilgili o zamandan itibaren birçok çalışma yapılmıştır. Günümüzde, KAC'ın kullanımı için dönüşüm yoluyla performanslarının olumsuz yönde etkilenmediği işlerde kullanılması önerilmektedir. KAC'lar için Avrupa Standardı EN 14647: 2007'ye göre, S/Ç oranı 0,4 ve akışkanlaştırıcı katkı kullanılmadığı durumlarda toplam çimento içeriği en az 400 kg/m³ olmalıdır (Pacewska ve Nowacka, 2014). Adams (2015)'a göre; uzun dönemde en başarılı durabilite sonuçları S/Ç'nin 0,4 ve altında olduğu durumlarda alınmıştır. Bu değerin altında kalan beton tasarımlarında dayanım kaybının önemli derecede geçildiğini tespit etmiştir.

2.6 Karışık Bağlayıcı Sistemlerde KAC Kullanımı

Günümüzde kalsiyum alüminat çimentolarının hidrasyon sürecindeki sorunlarının çözülebilmesi, yapı onarım sektöründe rahat kullanım imkanı sağlanması ve uygulama alanlarının geliştirilmesi amacıyla ikili veya üçlü karışımlar şeklinde kullanılması önerilmektedir. Bu karışımlar genellikle kuru şekilde harmanlanarak su ile karıştırmaya hazır harç olarak satılmaktadır. Özellikle binaların zemin tesviye işleri, fayans yapıştırıcılar, sabitleme harçları ve hızlı sertleşen tamir harçları gibi yapısal olmayan bitirme işlemleri üzerinde uygulanmaktadır.

Karışık bağlayıcı sistemlerin birleşimi, kullanım alanlarına göre farklılık göstermektedir. Literatür çalışmalarında kalsiyum alüminat çimentosunun bakım ve onarım malzemesi olarak üçlü karışım halinde kullanım şekli de önerilmektedir. Üçlü bağlayıcı sistemler; kalsiyum alüminat çimentoları, Portland çimentosu ve kalsiyum sülfat malzemelerinin reaksiyona girmesi işlemine dayanmaktadır. Kalsiyum sülfat bileşeni; alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ve anhidrit (CaSO_4) formunda olabilir. Kireçtaşı gibi dolgu maddeleri ve cüruf gibi yardımcı çimento malzemeleri de bu karışıma kısmi olarak dahil edilebilmektedir. Bu ana üç birleşenin farklı oranlarda kullanılması ürüne; ayarlanabilir priz süresi, erken dayanım kazanma, erken kuruma ve rötre engelleme gibi önemli özellikler

kazandırmaktadır. Şekil 2.8; KAC, PC ve alçı bileşenlerinin ortak birleşim oranlarına bağlı kazandığı özellikleri göstermektedir (Çimsa, 2019).



Şekil 2.8 Yapı kimyasındaki birleşim bölgeleri (Çimsa, 2019)

1.bölge, daha az miktarlarda kalsiyum sülfatın ilave edildiği, Portland ve kalsiyum alüminat çimentosu ikili karışımlarına dayanan karışımları kapsamaktadır. Bu karışımların hızlı priz alma ve sertleşme özelliği vardır, bu karışımların genel özelliklerine Bölüm 2.6.3'te değinilmiştir. 2.bölge, bir miktar KAC ile PC ve kalsiyum sülfatın birleşimine dayanmaktadır. Normal şartlarda kalsiyum sülfat (alçı), Portland klinkerinin hızla reaksiyona giren C_3A fazı ile reaksiyona girerek C_3A 'nın yüzeyini bloke edip, birkaç saat daha fazla reaksiyonu engelleyip dengeli bir priz süresi sağlamaktadır. KAC ilave edilmesi halinde, alçı içerisindeki sülfat (SO_4^{2-}) iyonları, PC içerisindeki C_3A fazı ile birleşmek yerine KAC tarafından salınan alüminat iyonları ile birleşerek etrenjiti oluşturur. Eklenen KAC miktarına bağlı olarak, sülfat iyonları tükenir ve C_3A ile reaksiyona girecek iyon kalmaz. Bu durumda, C_3A fazı hidratasyonu nedeniyle ani priz oluşturma riski vardır. Bundan dolayı, üçlü birleşimlerde karışım oranları kontrollü şekilde takip edilmelidir. 3.bölgedeki karışımlar, az miktarda Portland çimentosu ile yaklaşık eşit oranlarda KAC ve kalsiyum sülfattan oluşmaktadır. Bu tür karışımlar, akışkan olarak yerleşmeye ve daha

sonra hızla sertleşmeye izin vermek için birkaç saat boyunca kontrol edilebilmektedir (Lamberet, 2005). Bu bölgenin ve 1. bölgelerinin karışımları arasındaki temel fark, hidrasyonu sonucunda meydana gelen hızlı etrenjit oluşumu, hidratların bağladıkları su miktarı ve böylece bağıl nemi hızla azaltma kapasiteleridir. Bu durum, zemin tesviye uygulamalarında kullanımına imkân verebilmektedir, bağıl nemin hızlı bir şekilde azaltılması (genellikle kurutma olarak adlandırılmaktadır), yer döşemeleri üzerinde kaplama yapılması gereken durumlarda hızlı servise alınabilmesine imkan sağlamaktadır. Bu durum kalsiyum alüminat çimentosunda rötre riski ortaya çıksa da (Bölüm 2.3.4), KAC'ın hızlı mukavemet kazanımı bu etkiyi ortadan kaldırmaya katkı sağlamaktadır (Adams, 2015).

Xu, Wang ve Zhang (2012); portland çimentosu / kalsiyum alüminat çimentosu / kalsiyum sülfat üçlü sistem hidratlarında düşük sıcaklıklarda etrenjit oluşumunu, kalsiyum sülfat çeşidinin üçlü sistemin priz süresine etkisini ve harçların 0°C, 5°C, 10°C ve 20°C'de dayanım gelişimini araştırmışlardır. Ayrıca etrenjit oluşumu XRD ve ESEM kullanılarak analiz etmişlerdir. Sonuçlar, sıcaklık arttıkça hem priz başlangıcı hem de priz bitiş sürelerinin kısalacağını, basınç ve eğilme dayanımının arttığını göstermektedir. Özellikle, anhidritli harçlarda 0°C ile 10°C arasında daha yüksek dayanım gelişirken, hemihidratlı harçlarda 20°C'de daha düşük dayanım geliştiği rapor edilmiştir. Ayrıca, anhidritli harçların, hemihidrat içerenlere göre daha hızlı sertleştiği belirtilmiştir. Etrenjitin hem oluşum hızının hem de miktarının sıcaklığa ve kalsiyum sülfat çeşidine göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. 0°C'lerde oluşum miktarı sürekli artarken, 20°C'den itibaren başlangıçta artmakta ve sonrasında azalma göstermektedir.

Son yıllarda, ikili karışımlar kurularak dönüşümün engellenebileceği sistemler için KAC'a çeşitli malzemelerin eklenmesi üzerine öneriler yapılmıştır. Bunlar reaktif silis-cüruf, uçucu kül, silis dumanı, metakaolin, anhidrit alçı, kireçtaşı vb. içeren malzemelerin katkı olarak eklenmesine dayanmaktadır (Baltaksy, Sarapajevaite ve Dambrauskas 2018; Mostafa, Zaki ve Abd Elkader, 2021; Singh ve Majumdar, 1992). Kireçtaşı kullanılan katkı türlerinden biri olmakla birlikte %10 oranlarında ikamesi, sülfatın tükendiği durumlarda devreye girmekte ve karbonat iyonları alüminyum ve

kalsiyum iyonları ile hemikarboalüminat ve monokarboalüminatı oluşturmaktadır, bu fazlar etrenjiti stabilize etmekte ve dayanıma katkı sağlamaktadır. Sülfatın aşırı olduğu durumlarda ise kireçtaşı reaksiyona giremeyip pasif kalmakta, alüminyum ve kalsiyum iyonları sülfat ile reaksiyona girerek etrenjiti oluşturmaktadır (Scrivener, 1998).

2.6.1 KAC – Mikrosilis Birleşimi

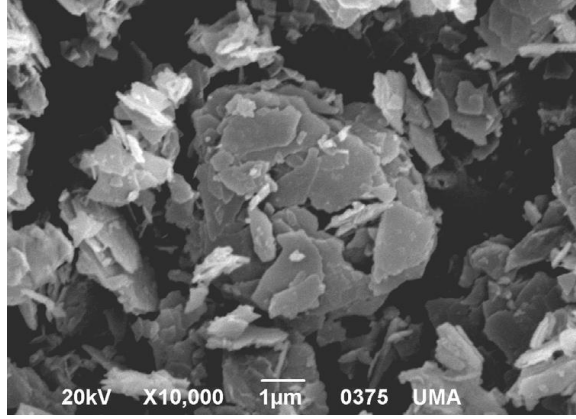
KAC'a mikrosilis (SiO_2) eklenmesi ile dönüşüm işlemi sınırlanır ve stratlingite (stabilite artışı ile dayanımda artış) oluşumu desteklenmektedir. Metastabil hidratların reaksiyonu ile C_3AH_6 yerine silis miktarına bağlı olarak stabil yapıdaki C_2ASH_8 fazı oluşur. (Fentiman, Rashid, Bayoux, Bonin ve Testud, 1990; Majumdar, Singh ve Edmonds, 1990; Odler, 2000; Romero, Blanco-Varela, Palomo, Puertas ve Vazquez, 1997; Zapata vd., 2020). Stratlingite adını ilk sentezleyen W. Stratling'den alan, doğada renksiz ila açık yeşil bir renkte bulunan kalsiyum alüminosilikat hidrattır. Bellerberg, Mayern / Eifel'de bazaltik lav akışı içinde metamorfize bir kireçtaşı kapanımı olarak ve fonolitik lavda (Campomorto, İtalya, Montalto yakınlarında) marnlı bir kapanımda bulunan bir mineraldir (Okoronkwo ve Glasser, 2016). Alüminyumca zengin çimentoların hidrasyon ürünü olarak görünen AFm-tipi bir faz olduğundan stratlingitein tam karakterizasyonu önemlidir. Bu bağlayıcılar kalsiyum alüminat çimentolarda oluşabilir; PC'nin doğrudan hidrasyonu ile oluşmaz. Ancak Portland bağlayıcıların Al_2O_3 bakımından zengin ilavelerle (örneğin uçucu küller) hidrasyonunda da bulunabildiği rapor edilmiştir (Santacruz vd., 2016).

Stratlingite altıgen düz kristaller halinde bulunmaktadır. Yaklaşık $1,9 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa, $409,31 \text{ g/mol}$ formül kütle sine ve $215,63 \text{ cm}^3/\text{mol}$ hacme sahiptir (Bentz ve Remond, 1997) Şekil 2.9, stratlingite fazının bir SEM görüntüsünü göstermektedir. Ortalama boyutu $1-2 \mu\text{m}$ (genişlik) ve $0,1 \mu\text{m}$ 'den (kalınlık) küçük olan laminer parçacıklardan oluşmaktadır. Eklenen silis miktarı belirtilen miktarlarda olursa stabil faza dönüşüm sırasında oluşan dayanım kaybı düşer veya tamamen önlenebilir (Kırca vd., 2013; Mostafa vd., 2012; Son vd., 2018; Taylor, 1997). Bununla birlikte, bu malzemelerin çok yüksek miktarda eklenmesi erken mukavemet gelişimini

bozabilmektedir. Ayrıca, beton 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklara maruz kalırsa, C₃AH₆ fazı tekrar görülebilmektedir (Fentiman vd., 2014).

KAC'a doğrudan silis dumanı veya nanosilis eklendiğinde, birkaç dakikada çözelti içinde büyük miktarda silikat iyonu çözüldüğü belirtilmiştir (Mostafa ve Brown, 2005). İlerleyen aşamada C₂ASH₈ kararlı fazının oluşumu ile basınç dayanımındaki azalmanın büyük ölçüde önüne geçildiği değerlendirilmiştir (Ding, Fu ve Beaudoin, 1995; Son vd., 2018; Zapata vd., 2020). Stratlingite'in (C₂ASH₈) etkisi, metastabil faz olan CAH₁₀ ve C₂AH₈'in stabil faz C₃AH₆'ya dönüştürülmesi durumunda özellikle önem kazanmaktadır. C₂AH₈'in C₃AH₆'a dönüşümü katı hacminde %34'lük bir azalmaya yol açar. Bununla birlikte, çözünür silis ve C₂AH₈ arasındaki reaksiyon sonucu oluşan stratlingite ile katı hacminde %1,4'lük bir artışa yol açar. Hidrat dönüşümünün porozite artışı ve mukavemet kaybı üzerindeki etkisi, reaktif silis varlığında çok daha az olmaktadır (Gosselin, 2009). Majumdar ve Singh (1992) de benzer şekilde KAC ile silisli malzemelerin ikamesinin, bağlayıcı türlerine ve ikame oranlarına bağlı olarak dayanım gelişimini arttırdığı sonucuna varmışlardır. Silikat iyonlarının, uçucu kül veya silis dumanından oluşan KAC tabanlı ikili sistemde stratlingite oluşturma yeteneği, başka çalışmalarda da rapor edilmiştir (Collepari, Monosi ve Piccioli, 1995; Ding vd., 1995; Gosselin, Gallucci ve Scrivener, 2010).

Gosselin (2009), nanosilisin stratlingite oluşumunu arttırdığını ve stratlingite bileşiminin 20–70°C sıcaklık aralığında stabil bir faz olarak kristalleştiğini bahsetmiştir. Benzer şekilde, Shiri, Abbasi, Monshi ve Karimzadeh (2014), nanosilis ilavesinin KAC üzerinde işlenebilirliği ve dayanımı geliştirdiğini tespit etmiştir. Okoronkwo ve Glasser, (2016); stratlingite fazının alüminosilikat içeriği yüksek olan çimento hidrat sistemlerinde stabil olduğunu ve kararlılığının artan sıcaklıkla birlikte azaldığını tespit etmiştir. Yaklaşık 90 ± 5°C'lik bir üst kararlılık sınırı mevcut olduğunu ve bunun üzerinde kademeli olarak çıkıldığında C₃AH₆ fazı başta olmak üzere diğer fazlara ayrışabildiğini bildirmiştir. Gosselin (2009) araştırmalarında, %30 ve %50 silis dumanı katkılı KAC karışımlarının hidratasyon süreci başladıktan bir hafta sonra 20°C ile 70°C arasında stratlingite fazının baskın olduğunu; ancak daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında C₃AH₆'nın tekrar oluşuma başladığını bildirmiştir.



Şekil 2.9 Stratlingite fazının SEM görüntüsü (Santacruz vd., 2016)

Yüksek fırın cürufu (YFC), silis kökenli bir yapıda olduğu için, YFC eklenen KAC karışımlarında da stratlingite oluşumu gözlemlenmektedir. Zamana bağlı olarak, sıcaklık değerlerinin değişimine bağlı olarak KAC – YFC karışımlarında karışım oranlarına bağlı farklı hidratasyon ürünleri oluşmaktadır (Kırca, 2006; Romero, 1990). YFC oranının %40'ın üzerinde olduğu KAC - YFC karışımları, hidratasyon sonucu oluşturduğu kararlı stratlingite fazı sayesinde katkısız KAC sistemlerinin gösterdiği dayanım düşüşünü göstermemektedir (Kırca, 2006; Quillin, Osborne, Majumdar ve Singh, 2001).

Quillin vd. (2001), yaptığı bir çalışmada KAC ve YFC karışımlarının zamana bağlı olarak farklı S/Ç ve kür koşulları altında meydana gelen hidratasyon ürünleri ve buna bağlı olarak gelişen mekanik özelliklerini incelemiştir. Erken dönemde S/Ç oranı 0,35 ve 0,45 olan karışımlarda hem havada hem suda kür edilen numunelerde erken yaşta ağırlık olarak CAH_{10} fazı gözlemlerken, 3.günden itibaren C_2ASH_8 fazının oluşumunu baskın şekilde göstermeye başlamıştır. 90. günde ise kısmi olarak AH_3 fazının varlığına rastlanılmıştır. KAC yerine ağırlıkça %50 ve %60 oranında YFC kullanılan karışımlarda 5 yıllık inceleme sonunda daha iyi dayanım sonuçları elde edilmiştir. Bu karışımların faz yapıları incelendiğinde ise C_2ASH_8 'in ağırlıklı olarak bulunduğu tespit edilmiştir.

Kırca vd. (2013), KAC ve YFC karışımlarının basınç dayanımı gelişimi incelemiştir. Karışımlar kütlece %0 ile %80 arasında YFC / KAC oranlarına sahip olup, harç numuneleri yedi farklı kürleme rejimine tabi tutulmuş ve 210 güne kadar

basınç dayanımı takip edilmiştir. KAC – YFC karışımlarında, özellikle YFC oranının %40'tan yüksek olduğu yerlerde, kalsiyum alüminat hidratlar yerine oluşan stabil stratlingite (C_2ASH_8) fazının, dayanım azalmasına neden olmadan olası dönüşüm reaksiyonlarını engellediğini rapor etmiştir. KAC yerine ağırlıkça %80 oranına kadar YFC kullanılan betonlar, 20°C ile 50°C arasında kür sıcaklığına maruz bırakılmışlardır. Bütün kür sıcaklıklarında, YFC'nin %40 oranına kadar eklenmesi halinde, betonların uzun dönemdeki basınç dayanımlarının belirli bir oranda arttığı gözlemlenmiştir. %60 ve %80 oranlarında YFC ikame edilen beton numunelerin basınç dayanımında ise diğer serilerin aksine azalma meydana gelmiştir.

Tuyan vd. (2020), KAC'a kısmi oranda YFC ve UK ikame ederek oluşturduğu harç karışımlarının üzerinde; eğilme-basınç dayanımı, asit ve sülfat direnci, yüksek sıcaklık direnci, bilgisayarlı mikro tomografi (MicroCT) ve x-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) analizleri gerçekleştirmişlerdir. UK içeren karışımların mekanik özellikleri, YFC ilave edilmiş karışımlara göre daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. KAC içeren kontrol karışımı ile %10 YFC ve %20 UK ikame edilmesi sonucu üretilen harçlarda, yüksek sıcaklık direnci ve dayanıklılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, %10 YFC katkılı ve %20 UK katkılı harç karışımlarının dayanıklılık ve yüksek sıcaklık etkisi altındaki özelliklerinin kontrol karışımına benzer olduğu rapor edilmiştir. Bağlayıcı hamur karışımlarının boşluk yapısının incelenmesi amacıyla bilgisayarlı mikro tomografi (MicroCT) analizi gerçekleştirilmiştir. UK ilave edilmesi durumunda, karışımlarda ortalama gözenek çapının arttığı; fakat porozite değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. YFC ilave edilmesi durumunda ise karışımların ortalama gözenek çapının bir miktar azaldığı, bunun aksine porozite değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

2.6.2 KAC – Anhidrit Alçı Birleşimi

Anhidrit alçı kullanımı kalsiyum alüminat çimentosu hidratasyonunda dönüşümü engelleyen faktörlerden biridir. Hızlı sertleşme, hızlı kuruma, kendiliğinden yerleşme, fayans yapıştırıcısı gibi teknik özellikler KAC ve $CaSO_4$ 'ün uygun kullanım oranlarında elde edilebilen özelliklerdir. Bu birleşimin önemli oluşum ürünü etrenjittir.

KAC/anhidrit alçı oranının 1 olduğu durumlarda ana hidratasyon ürünleri olarak etrenjit ve AH_3 oluşmaktadır. Oranın 2,3'e çıktığı durumlarda daha az kalsiyum sülfat olacağı için daha az etrenjit oluşmaktadır. KAC'a eklenen $CaSO_4$ miktarı, hidrat fazlarında farklılıklara yol açmadığı, ancak etrenjit üretim miktarlarını değiştirerek KAC bazlı çimentolu malzemelerin mekanik ve mikroyapısal özelliklerinde farklılaşmaya neden olduğu vurgulanmıştır (Torréns-Martín, Fernández-Carrasco ve Blanco-Varela, 2013). Bu fazlara ek olarak AFm-monosülfat ve ilerleyen dönemlerde KAC'ın faz yapısındaki silis miktarına bağlı olarak stratlingite oluşumu da gözlemlenebilmektedir.

Anhidritin katkı olarak kullanımı, oluşturduğu hidratasyon ürünleri ile katkısız çimentoda oluşan ürün dönüşümünü engelleyerek, etrenjit ve monosülfat oluşumunun neden olduğu gözenek boyutu küçülmesinden kaynaklı olarak porozite oluşmasının önüne geçebilmektedir (Scrivener, 1998). Anhidrit alçı ($CaSO_4$) içeriğinin artmasıyla etrenjit oluşumu artmaktadır. $CaSO_4$ varlığında, daha sonraki yaşlarda dayanım kaybindan sorumlu yarı kararlı bir faz olan CAH_{10} 'un oluşumu engellenebilmektedir. $CaSO_4$ eklenmiş numuneler, $60^{\circ}C$ 'ye maruz bırakıldıktan sonra monosülfat oluşumu gözlemlenebilmektedir. Monosülfat fazı iç boşlukları doldurarak, dönüşüm nedeniyle meydana gelen basınç dayanımı kaybını bastırabilmektedir (Son vd., 2019).

KAC ile alçı birleşiminde; alçı içeriği ve sıcaklık arttıkça ortaya çıkan genleşme özelliği önemli ölçüde artmaktadır (Odler, 2000). Hidratasyon ürünü olarak oluşan etrenjitin yoğun olması genleşmenin artmasına neden olan önemli bir faktördür (Kırca, 2006). KAC ile alçı birleşimlerinde tam etrenjit oluşumu meydana gelir. Karışımın sertleşmesinden önce tüm kalsiyum sülfat reaksiyona girdiği takdirde, PC uygulamalarında görüldüğü gibi gecikmiş etrenjit oluşumu gibi zararlı bir genleşme meydana gelmemektedir.

KAC'ın çözünme hızı alçı tipleri ile kıyaslandığında; anhidritten daha hızlı, hemihidrattan daha yavaştır. Anhidrit alçı kullanılan durumlarda; KAC'ın çözünürlüğü anhidritten hızlı olduğu için anhidritin az miktarda konulması gerekmektedir. KAC çözünürlüğünün fazla olduğu bu tür durumlarda, iğne şeklinde

etrenjit yapıları gözlemlenmektedir. Alçı çözünürlüğü daha fazla olduğu (hemihidrat alçı kullanılması) durumlarda ise, kısa kalın etrenjit yapıları gözlenmektedir (Scrivener, 1998). Alçı tiplerinden hemihidrat ve anhidrit en hızlı çözünen alçı tipleri olmasından dolayı en sık tercih edilen alçı tipleridir. Etrenjitli sistemler bu tip özel harçlarda, yüksek erken dayanım, hızlı sertleşme ve büzülme kontrolü sağlamaya yarar; fakat uzun dönemdeki performansı hakkında bilinmezlik mevcuttur (Fentiman vd., 2014). Anhidrit katkısı ayrıca KAC ile oluşturulan üçlü sistemlerde de en yaygın kullanılan katkı tipidir. Üçlü sistemlerde de uygun oranlar ile istenilen özellikler elde edilebilmektedir (Scrivener, 1998).

Son vd. (2019), kalsiyum alüminat çimentosuna anhidrit ilavesinin faz dönüşümü üzerindeki etkisini araştırmıştır. %2, %4, %6 ve %8 oranlarında CaSO_4 eklenmesiyle oluşturulan numunelere, 20°C 'de 7 gün kürlendikten sonra KAC'ın faz dönüşümünü tetiklemek için 35. güne kadar 60°C 'ye maruz bırakılmıştır. X-ışını kırınımı, TGA, civa porozimetri ve taramalı elektron mikroskobu ile analizler yapılmıştır. Anhidrit alçının dahil edilmesi, etrenjitin doğrudan çökeltmesiyle kararsız CAH_{10} oluşumunu engellemiştir. KAC'a %8 CaSO_4 eklendiğinde, basınç dayanımı kaybı en belirgin şekilde azaldığı görülmüştür. CaSO_4 eklenmiş numunelerde 60°C 'ye maruz bırakıldıktan sonra monosülfat oluşmuştur. Monosülfat, iç boşlukları doldurarak dönüşüm nedeniyle KAC'daki basınç dayanım kaybını mümkün mertebe önüne geçmiştir. C_3AH_6 maruziyetten 28 gün sonra tüm örneklerde gözlenmiştir. CAH_{10} , C_3AH_6 'ya dönüştürüldüğünden veya reaksiyona girmemiş KAC fazlarının hidratlanmasından dolayı maruziyetten 28 gün sonra tüm örneklerde C_3AH_6 miktarı artmıştır. Sonuç olarak, dönüşüm yoluyla artan gözenek hacmi nedeniyle KAC numunelerinin mukavemetindeki azalma, etrenjit ve monosülfat oluşumu ile engellenmeye çalışılmış, 35. günde CaSO_4 katkılı harçların basınç dayanımının katkısızlardan daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

2.6.3 KAC – Portland Çimentosu Birleşimi

Portland çimentosu, genellikle üçlü sistemlerde kullanımına başvurulmuş bir katkı türüdür. Kurulan bu ikili sistem ile hızlı priz alma ve istenilen dayanım değerlerini

uygun kullanım oranlarında birkaç saat içinde geliştirilebilir. Kaçakların kapatılmasında, hızlı servise alınması istenilen uygulamalarda ve yol kaplama onarımında kullanılabilir. Bununla birlikte Portland çimentosu ve kalsiyum alüminat çimentosu ikili çimento sisteminin karıştırılması, özellikle çabuk sertleşme gereksinimini karşılamasına rağmen uzun vadede tatmin edici bir dayanım sağlayamayabilir. Bu nedenle, ikili çimento sisteminin hidratasyon davranışını ve dayanım gelişimini takip etmek, dayanım performansını arttırmak için uygun karışım oranını sağlamak önemlidir (Gu, Fu ve Beaudoin, 1994).

Bu ikili karışım ile meydana gelen hidrate ürünler KAC ve PC'li ikili sistemlerinin dayanım gelişimini etkilemektedir. Kullanım oranlarına bağlı olarak KAC baskın sistemlerde; CAH_{10} , C_2AH_8 oluşumu ile birlikte etrenjit fazının sistemdeki mukavemet gelişimi üzerinde etkisi görülürken, PC baskın sistemlerde etrenjit, CSH, CH, monosülfoalüminat hidratlar oluşmaktadır (Gu, Beaudoin, Quinn ve Myers, 1997). Odler, (2000); katkısız KAC ve PC hidratasyonlarında oluşan fazlara ek olarak, stratlingite oluşumunun yavaş olması nedeniyle, daha sonraki yaşlarda KAC-PC karışımlarında stratlingite de bulunabileceğini belirtmiştir.

Ana bileşen olarak KAC olması durumunda, az miktarda PC ilavesi pH değerini arttırmakta, bu durum KAC hidratasyonunu hızlandırdığından dolayı çabuk priz ve sertleşme görülmektedir. Odler (2000)'de, KAC'a az oranda PC eklenmesi ile elde edilen çimento karışımının priz süresinin önemli ölçüde kısaldığına değinmiştir. PC'nin az oranda eklenmesi aynı zamanda bir saatten daha kısa sürede ölçülebilir dayanım değerlerinin elde edilmesini sağlar; ancak karışımın nihai dayanımının saf PC veya KAC ile elde edilen karışımlardan daha düşük olduğu bildirilmektedir (Gu vd., 1994; Odler 2000). PC'nin ana bileşen olması durumunda ise, hızlı priz ve sertleşmenin meydana gelmesi esas olarak etrenjitin hızlı oluşumundan kaynaklanmaktadır (Gu vd., 1994; Odler 2000). Bir saatten daha kısa sürede ölçülebilir dayanım değerlerinin elde edilmesini sağlar, ancak bu karışımların da son dayanım değerleri katkısız Portland çimentosu veya KAC ile elde edilenlerden dayanımın değerlerinden daha düşüktür (Kırca, 2006). Gu vd., (1994) yaptığı bir çalışmada, saf PC karışımına kıyasla KAC-PC karışımlarındaki dayanım azalmasının, C_3S 'in

hidratasyonundan kaynaklandığını iddia etmektedir. Bu iddia, kalsiyum silikatların sertleşme süreci üzerinde çok az etkisi olduğu anlamına gelmektedir.

Diğer açıdan, bu tür katkı eklemelerin kalsiyum alüminat çimentosu üzerindeki etkisi ve çevre koşulları altındaki davranışı kapsamlı bir şekilde incelenmemiştir. Harç reolojisini geliştirmede ikili karışımların katkıda bulunabileceklerine ve kendiliğinden yerleşen betonlarının formülasyonunda kullanılabileceklerine dair bazı bulgular rapor edilmiş olup (Fentiman vd., 2014) daha detaylı çalışmalara başvurulması önerilmektedir.

Kalsiyum alüminat çimentosu, Portland çimentosuna kıyasla günümüzde daha pahalı bir yapı malzemesi olarak bilinmektedir. Bu yüksek maliyet unsurunu düşürme amacıyla, beton içinde kullanılan kalsiyum alüminat çimentosu miktarının azaltılması veya daha ekonomik malzemeler ile belirli oranda ikame edilmesi amaçlanmaktadır. Kalsiyum alüminat çimentosunun hidratasyonu sonucu oluşan dönüşüm reaksiyonlarının bir sonucu olarak betondaki dayanım azalmasının önüne geçilebilirse, bu çimentonun uygulamadaki başarı potansiyeli daha fazla olabilecektir.

Aydın ve Ural (2019); KAC ve PC'nin eğilme ve basınç dayanımları, kimyasal, mineralojik özelliklerini incelemiştir. Ayrıca KAC'ın kimyasal ve mineralojik özellikleri ile priz alma süresi, eğilme ve basınç dayanımı arasındaki ilişkileri de araştırmıştır. KAC'ın 1. gündeki basınç dayanımı değeri 71,5 MPa iken PC'nin 28. günde basınç dayanım değeri 52 MPa'dır. Bu sonuçlar KAC'ın PC'ye göre çok daha kısa sürede nihai basınç dayanım değerine ulaşabildiğini göstermektedir. KAC'ın 6 saat sonunda eğilme dayanımı ortalama 6 MPa iken, 1. gün sonunda eğilme dayanımının ortalama 14 MPa'ya ulaştığı belirtilmiştir. Ayrıca, KAC numunesinin deney sonuçlarına göre; manyetit (Fe_3O_4) içeriği arttıkça basınç dayanımının azaldığı; gehlenit (C_2AS) içeriği arttıkça eğilme dayanımının azaldığı belirtilmiştir.

BÖLÜM 3

ÇEVRESEL ETKİLERE KARŞI DAYANIKLILIK VE KARBON AYAK İZİ

Çevresel etkilere karşı dayanıklılığı belirleyen en temel faktör; betonun geçirimsizliğidir. Geçirimsiz yapıya sahip, iyi tasarlanmış bir beton uzun dönemler boyunca çevresel koşullar altında bozulmaya uğramadan verimli şekilde hizmet verebilmektedir. Kalsiyum alüminat çimentosu, normal Portland çimentosu betonunun kötü performans gösterdiği agresif çevre koşullarında kullanılmak üzere geliştirilmiş bir çimento tipidir. Betonunun uzun vadeli performansı, genellikle betonun kalitesi ve maruz kalma koşulları tarafından kontrol edilmektedir. Betonun kalitesini kontrol eden iki ana faktör; su/çimento oranı ve çimento içeriğidir (Bentivegna, 2012). Bu faktörler gözenek yapısını etkiler ve betona zararlı olabilecek kimyasalların girişini belirlemektedir. İyi bir performans ve uzun süreli dayanıklılık elde etmek için KAC betonunun %12'nin altında bir gözenekliliğe sahip olması gerektiği ifade edilmektedir, bu da yaklaşık olarak S/Ç'nin 0,4 veya daha düşük olmasına karşılık gelmektedir (Scrivener ve Capmas, 2003). KAC betonları, dönüşüme uğramamış metastabil ürünleri bulunduğu durumda son derece düşük geçirgenliğe sahiptir. Stabil hidratlara dönüşüm ile birlikte porozitede artış gösterse de, S/Ç oranı 0,4 veya altındaki değerlerde tasarlanmış KAC betonunda dönüşüm işlemine rağmen düşük geçirimsizlik değerleri elde edilebilmektedir (Scheinherrova ve Trnik, 2017). Literatür çalışmalarında KAC kullanılan yapılarda, betonun yoğun bir yüzey tabakası oluşturduğu gözlemlenmekte olup, bazı yapılarda S/Ç oranlarının 0,6 olması durumunda bile 70 yıldan fazla süre iyi bir performans gösterdiği tespit edilmiştir. Kalsiyum alüminat çimentosu dönüşüm reaksiyonlarına bağlı olarak gözenek yapısında kısmi artışlar gösterse de, Portland çimentosundan farklı olarak meydana gelen hidrate ürünleri sayesinde birçok çevresel etkiye karşı dayanıklılık göstermektedir.

3.1 Asit ve Sülfat Etkisine Karşı Dayanıklılık

Sülfat etkisi, çimentolu sistemlerde iç ve dış kaynaklı olmak üzere iki farklı şekilde etki etmektedir. İç kaynaklı sülfat etkisi, agregalarda bulunan veya yüksek sıcaklıklar nedeniyle erken yaşlarda çimento hamurunda oluşan alçının reaksiyona girmesiyle oluşurken; dış kaynaklı sülfat etkisi, deniz suları, atık sular, yeraltı suları gibi kaynaklarda bulunan sülfatların betona giriş yapması sonucu oluşmaktadır. İç kaynaklı sülfat etkisi betonun her bölgesinde oluşma ihtimali taşırken, dış kaynaklı etki daha çok yüzeyde ve yüzeye yakın kısımlarda görülmektedir (Tekin, 2010). Portland çimentolu sistemlere zarar verebilecek sülfat iyonları; zeminlerde, yeraltı sularında ve denizler sularında yoğun miktarda bulunmaktadır. Yeraltı sularında bulunan yüksek miktarda sülfat iyonları, magnezyum ve alkali sülfat olarak da ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca, zeminlerdeki sülfat iyonu da sülfürik asite dönüşerek Portland çimentolu betona zarar verebilmektedir (Tekin, 2010). Deniz suyundaki sülfatların deniz yapılarının ıslanma-kuruma bölgesinde buharlaşması nedeniyle, beton içerisindeki sülfat iyonu yoğunluğu artmaktadır.

Sülfat saldırısı; sertleşmiş beton içerisine dışarıdan sularla birlikte sızarak giren sülfat iyonlarının, sertleşmiş beton içerisindeki alüminli ve kalsiyumlu bileşenlerle kimyasal reaksiyona girmesi ile alçıtaşı (%124) ve etrenjit (%227) hacim artışı oluşturması sonucu gerçekleşmektedir. Sülfatların özellikle CH ve C₃A fazları ile yaptığı reaksiyonlar sonucu genleşmeye sebebiyet veren alçıtaşı ve etrenjit ürünleri oluşmaktadır. Bu tuzlar yerlerini aldıkları fazlardan çok daha fazla hacim işgal etmektedirler. Meydana gelen genleşmeler, Portland çimentolu betonda hasara sebebiyet vermektedir (Marchand, Odler, ve Skalny, 2001). Farklı araştırmacılar meydana gelen kütle kaybı ve yumuşamanın sülfat iyonlarının CSH jeliyle doğrudan birleşmesinin bir sebebi olduğunu belirtirken, Mehta (1983), bu bahsedilen etkiyi hem CH fazının hem de CSH jeli yapısının bozulmasına bağlamaktadır. Bu gelişmeler ile meydana gelen çatlamlar ve dökülmeler sonucunda beton yumuşayarak kırılgan hale gelmektedir. Buna bağlı olarak beton rijitliğini kaybederek dayanım kaybına uğramaktadır (Baradan, Yazıcı ve Ün, 2002). Bu reaksiyonların bir araya gelmesi sonucunda yapı elemanlarının servis ömrü önemli ölçüde kısalabilmektedir.

Magnezyum sülfat ($MgSO_4$) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4), yüzey ve yeraltı sularında erimiş halde bulunan en tehlikeli mineral tuzlar (alkaliler) arasındadır. $MgSO_4$ ve Na_2SO_4 , çimentoda hidrate olan kalsiyum alüminatlarla birleşerek etrenjit gibi geniş kristaller oluşturur. Araştırmacılar, zaman içinde oluşan bu genişlemenin hem çatlaklara hem de parçalanmalara neden olarak betona zarar verdiğini bildirmektedir (Şimsek vd., 2022; Tekin, 2010). Sülfatların sebep olduğu deformasyonlar genellikle beton yapı elemanlarının söve ve köşe noktalarından başlayarak etkin olmaktadır. Bunlar sonraki aşamalarda beton yüzeyinde çatlaklar ve pullanmalar şeklinde ilerleme kaydetmektedir.

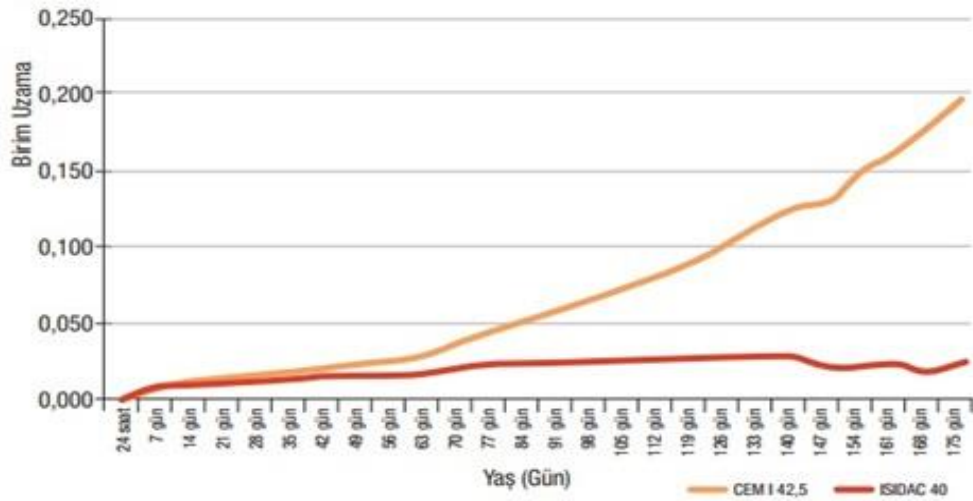
Portland çimentosunun hidratasyonu sırasında fazla miktarda SO_3 ve Al_2O_3 bulunması durumunda, betonun sertleşmesinden sonra belirli çevre faktörlerin bir araya gelmesi ile kimyasal reaksiyonlar oluşarak çimento hamurunda ve agrega ara yüzeyinde etrenjit meydana gelebilmektedir (Batic, Milanese, Maiza ve Marfil, 2000; Collepardi, 2003; Marchand vd., 2001). Betona çimento ile birlikte katılan sülfatlar, C_3A , CA ve C_4AF ile reaksiyona girerek tüketilirler. Sertleşmiş betonun hidratasyon ürünü kristalleri arasında kalan SO_4^{2-} iyonları, sonradan gelen suyun etkisi ile yavaşça çözünerek yeni etrenjit grupları oluşturabilmektedir (Marchand vd., 2001). Collepardi (2003) çalışmasında, gecikmiş etrenjit oluşumunun yavaş geliştiğini, buna rağmen zaman içinde yüksek oranda sülfat bulduran betonlarda gerilme artışına bağlı olarak genişlemeye neden olabileceğini belirtmektedir. Batic vd., (2000), farklı iki tip çimento ile üretilmiş betonlarda yaptığı mikro incelemeler sonucunda, dış ortamdan sülfat iyonu gelmeden, ıslanma-kuruma çevrimi uygulanan numunelerde gecikmiş etrenjit oluşumuna rastlandığı rapor etmiştir. Üretim aşamasında yüksek sıcaklıkta kür uygulanan betonlarda kür işleminden sonra nemli ortamlarda bulunması halinde, betonda iç kaynaklı sülfat atağına bağlı gecikmiş etrenjit oluşumu görülebilmektedir. Bu etrenjit oluşumu betonda hacim artışlarına ve buna bağlı çatlaklara neden olmaktadır (Collepardi, 2003; Marchand vd., 2001).

Kalsiyum alüminat çimentoları; Portland çimentosunun sülfat saldırısına karşı dirençsiz bir yapıya sahip olmasından dolayı araştırmacıların yeni bir çözüm bulma arayışı sonucunda ortaya çıkan bir çimento türü olmuştur (Adams, 2015). KAC'ın

sülfat direnci üzerine yürütülen ilk araştırmaların çoğu, kalsiyum sülfat bakımından zengin veya nispeten düşük sodyum sülfat konsantrasyonlarına (~%1.0) sahip bölgelerde yürütülmüştür. 1916 ve 1923 arasında, Fransa'da Paris-Lyon-Marsilya demiryolu yapımında 7.000 tonun üzerinde KAC kullanılmıştır. Alçı ve anhidrit bakımından zengin topraklara sahip bölgelerden geöen Fransa'daki demiryolu inşaatından bu yana, demiryollarında veya kalsiyum sülfat öözeltisine batırılmış test numunelerinde sülfat saldırısı ile ilgili herhangi bir sorun bildirilmemiştir (Lute, 2016). Miller ve Manson (1933) tarafından, KAC betonunun Güney Dakota Medicine Lake'in sülfat sularında 20 yılı aşkın bir süre boyunca öok iyi dayanıklılık sergilediği rapor edilmiştir. Aynı öalışmada, portland öimentosu betonu beş yıl içinde tamamen başarısız olmuştur ve "sülfata dayanıklı" portland öimentosu 10 yıl sonra dayanımının yaklaşık yarısını kaybetmiştir. 1970 yılında İngiltere'de, KAC betonu da dahil olmak üzere betonların sülfat direncini araştırmak için Bina Araştırma Kuruluşu (BRE) tarafından kapsamlı bir laboratuvar ve saha öalışması başlatılmıştır. Crammond (1990), S/Ö oranı 0,47 ile 0,60 arasında değişen betonlar için 15 yıl sonraki sonuçları araştırmıştır ve KAC betonunun minimum hasar belirtileriyle iyi performans gösterdiğini tespit etmiştir. BRE araştırmacıları tarafından yapılan ve Crammond (1990) tarafından bildirilen bir diğer gözlemede, beton numuneler üzerinde yoğun bir dış tabaka katmanı oluşması ve bu katmanın esas olarak yarı kararlı kalsiyum alüminat hidratlardan meydana gelmesi olmuştur. İnceleme sonrasında bu durumun oluşan yoğun mikro yapının sülfat aöısından zengin anyonların girişini engellemesi ile sağlandığı tespit edilmiştir (Crammond, 1990).

KAC'ların ortaya öıkmasından itibaren hem iyi hem de kötü performans örnekleri görölmektedir; ancak öalışmalar sonucunda KAC'ın sülfata dayanıklı olduğu sonucuna varılmıştır. KAC'ın yapılardaki kullanımını dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklanan soruna bağlı kısıtlanmış olmasına rağmen sahip olduğu yüksek sülfat direnci ile tekrar kullanımı artarak, özellikle asit ve sülfat saldırılarının yoğun göröldüğü öalışmalarda başarıyla kullanılmıştır (Scrivener vd., 1998; Scrivener ve Capmas, 2003). KAC betonları, su/öimento oranının tavsiye edilen seviyelerde tutulması halinde PC betonları ile kıyaslandığında hem deneylerde hem saha öalışmalarında son derece iyi bir sülfat direnci sergilediği görölmüştür (şekil 3.1). Kalsiyum alüminat öimentosunun

hidratasyonu sonucu meydana gelen ürünlerin yapısından dolayı genleşme miktarları, Portland çimentolu harç karışımları kadar yüksek çıkmamıştır. Kalsiyum alüminat çimentoları faz yapısı sayesinde (CA) oluşturduğu AH_3 gibi hidrate ürünler bu etkiye karşı koruma sağlamaktadır. AH_3 fazının boşlukları tıkayarak bir nevi koruyucu tabaka görevi üstlenen bir faz olması bu dayanıklılığa karşı destek sağlamaktadır (Fentiman vd., 2014). KAC hidratasyonu sonucu ilave ürün olarak CSH ve CH oluşmaması ve buna bağlı olarak alçıtaşı ve etrenjit oluşumu ile görülen genleşip bozulma etkisi ile karşılaşmamaktadır. KAC çimentolarının bu özellikleri ile sulama kanalları ve deniz suyu gibi sülfat etkisine maruz kalan uygulamalarda, Portland çimentolarının çok daha üstün sülfat direncine sahip olduğu belirtilmiştir (Skalny, Marchand ve Odler, 2002; Tuyan vd., 2020).

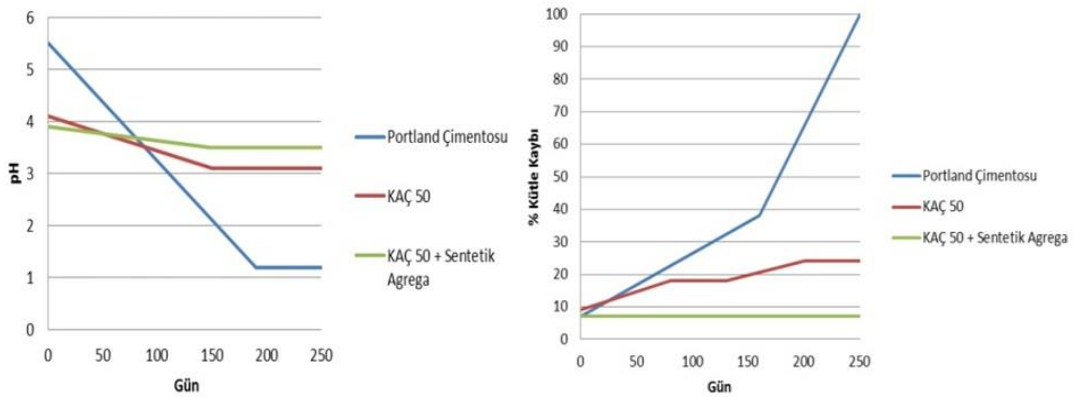


Şekil 3.1 PC ile kıyaslandığında KAC betonlarının sülfat etkisinde zamana bağlı boy değişimi (Çimsa, 2019).

Kanalizasyondaki atık sularda bulunan bakteriler, sülfürik asit üretimi ile kanalın üst kısım ve boruların su hattı boyunca betonun çok ciddi bozulmasına yol açabilmektedir. Bakterilerin çoğalması en çok 30°C'de elverişlidir, bu nedenle bu tür saldırılarla sıcak iklime sahip ülkelerde daha çok karşılaşmaktadır. Bakteriler tarafından üretilen asitlere karşı direnç sağlaması kalsiyum alüminat çimentolarının kanalizasyon şebekelerinde tercih edilmesini sağlamıştır (Letourneux ve Scrivener, 1999). KAC betonlarının endüstriyel zeminlerde tercih edilmesi genellikle kimyasal

ve mekanik saldırılara karşı direnç özelliklerini göstermektedir. Endüstriyel fabrikalar, kimyasal ürünlerin imal edildiği alanlar gibi hafif asitlerin temas ihtimali olan çalışmalarda tercih edilmektedir (Alexander ve Fourie, 2011; Scrivener vd., 1999).

Kimyasal etkiler açısından değerlendirildiğinde; Portland çimentosu esaslı harçlar pH değerinin 6 ve daha altındaki bir ortamda çözülmeye başlamaktadır. Bunun nedeni sülfat saldırılarındaki sebeplere benzer şekilde, Portland çimentosunun bağlayıcı ürünü olan CSH ve CH'in asidik ortamda stabilite kaybına uğraması ile ilişkilidir. Kalsiyum alüminat çimentosunda ise bu ürünler oluşmadığı için; mukavemetten sorumlu faz alümina esaslıdır, yüksek asitliğe sahip ortamlarda uygun agrega kullanımı ile mukavim bir beton elde edilebilmektedir. Ayrıca, kalsiyum bileşeni asidik ortamda çözüldükten sonra AH_3 ürününü oluşturarak, harç içerisindeki boşluklu yapının bu faz ile dolmasını sağlamakta ve dışarıdan gelecek etkilere karşı geçirimsizliği azaltabilmektedir. Bu faz yapısının kalsiyum alüminat çimentosunun asit etkilerine karşı dayanıklı olmasının en önemli sebebi olarak gösterilebilmektedir. Şekil 3.2'de görüldüğü üzere, Portland çimentosu kullanılan durumlarda pH değerinin azalması ile birlikte kütle kayıpları devamlı olarak artış göstermektedir. Kalsiyum alüminatlı çimentolarda ise pH değerinin 3-4'e kadar düştüğü ortamlarda bile kararlı yapılarını koruyabilmektedir (Scrivener, 1998; Letourneux ve Scrivener, 1999).



Şekil 3.2 Numunelerin bekletildiği ortamdaki pH düşüşü ve buna bağlı oluşan asidik ortamdaki kütle kaybı (Scrivener, 1998)

Sülfat saldırısının şiddeti, sülfat iyonu türüne ve konsantrasyonuna bağlı olduğu kadar beton üretiminde kullanılan çimentonun tipi, miktarı, betonun geçirimsizliği, kür süresi ve ortam sıcaklığı ile de ilişkilidir. Portland çimentosu betonlarında CH fazını bağlamak ve betonda boşlukları doldurarak geçirimsizlik sağlamak üzerine; silis dumanı, uçucu kül ve cüruf gibi puzolan mineral katkı maddelerinin betonda kullanımı önerilmektedir (Şimşek vd., 2022). ASTM C 373-88, sodyum iyonlarının varlığının stratlingite oluşumu için gerekli olan silisin çözünmesini hızlandırdığını bildirmiştir. Mostafa vd., (2012); yaptığı bir çalışmada sodyum sülfatın, kalsiyum alüminat çimentosunun hidratasyon reaksiyonlarını hızlandırdığını; ayrıca uçucu kül ve silis dumanı etkisi ile CAH_{10} ve C_2AH_8 fazlarının stratlingite (C_2ASH_8) dönüşümünü desteklediğini belirtmiştir. Stratlingite oluşumu ile CAH_{10} ve C_2AH_8 'in kübik C_3AH_6 fazına dönüşümü önlenerek mukavemet kaybının önüne geçildiği tespit edilmiştir. Portland çimentosu esaslı malzemelere silis dumanının eklenmesi, deniz suyu ve sülfat kökenli saldırılar altında beton yapıların dayanıklılığını ve hizmet ömrünü artırmak için bir çözüm olarak sunulmaktadır. Bunun nedeni, betondaki çimento esaslı malzemelere silis dumanı eklenmesinin, çimento hidratasyon derecesinin sabit kalmasını sağlarken kılcal gözenekliliği azaltmasıdır. Sonuç olarak, silis dumanlı beton, arayüzey geçiş bölgesinin mikro yapısını iyileştirdiği söylenebilmektedir. Bununla birlikte, aşırı miktarda silis dumanı, beton mikro çatlaklarının yayılmasına yol açan aşırı hızlı kuruma ile sonuçlanabilmektedir (Şimşek vd., 2022).

Son dönemlerde; kalsiyum alüminat çimentosu, kalsiyum sülfat ve portland çimentosu içeren harmanlanmış sistemlerin kullanımına da başvurulmaktadır; çünkü bu karışımlar dönüşümle ilgili dayanım sorunları yaşatmadan hızlı dayanım kazanımı sağlayabilmektedir. Bu üçlü sistemlerin artan kullanımı, KAC'ın sülfat direncine ilişkin uzun vadeli performans verilerine duyulan ihtiyacı daha da arttırmıştır (Lute, 2016). Tuyan vd. (2020) yaptığı bir çalışmada; katkısız KAC, %10 YFC ve %20 UK ikame edilmiş harç karışımlarında magnezyum sülfat, sodyum sülfat ve asit etkisi altındaki genişmelerini incelemiş ve birbirine yakın sonuçlar gözlemlemiştir. Bu durum kalsiyum alüminat çimentosunun yapısal olarak ilave puzolan kullanımına gerek duymadan yeterli direnci sağlayabildiğini göstermiştir.

3.2 Aşınma ve Darbeye Karşı Dayanıklılık

Aşınma, temas halindeki yüzeylerden mekanik etkiler sebebiyle mikro parçacıkların ayrılması sonucu malzemede istenilmeyen bir değişikliğin meydana gelmesi olayıdır. Betonun aşınma direnci; beton dayanımını etkileyen faktörlere, betonun içyapı özelliklerine, beton yüzeyinin yapısına ve kullanılan deney metoduna bağlı olarak değişmektedir.

Kalsiyum alüminat çimentolu betonlar, uygun sert agregalarla ve özellikle KAC klinkerinden yapılmış sentetik bir agrega olan Alag ile yapıldığında aşınmaya ve darbelere karşı iyi derece direnç göstermektedir. Sentetik agrega ile yapılan betonlarda iyi sonuç elde edilmesinin sebebi, sentetik agregaların da alüminat çimentosuna benzer bir işlemde üretilen ve benzer kimyasal yapıya sahip olan agregalar olmasından kaynaklanmaktadır (Saucier, Scrivener, Gaudry ve Helard, 2001). Aşınma dayanımında meydana gelen bu artışın ayrıca çimento hamuru ile agrega arasındaki ara yüzey bölgesi kalitesindeki iyileşmeye bağlı olduğu düşünülmektedir. Uygun agregalar ile kullanılan kalsiyum alüminat çimentosu, silis dumanı ilave edilmiş geleneksel Portland çimentosu betondan üstün, granit bloklarla eş değer aşınma dayanımı göstermektedir. Maliyet olarak geleneksel betonlardan yaklaşık iki buçuk kat daha fazla olmasına rağmen, granit blokların kurulum maliyetinin yaklaşık yarısı ve çelik veya dökme demir plakalardan önemli ölçüde daha düşük olduğu görülebilir. Böylece kalsiyum alüminatlı çimento betonu, çimentolu malzemeler sınıfında (yani ortam sıcaklıklarında yerleştirilebilir bir yapı malzemesi olarak) maliyet-performans temelinde uygulanabilir bir çözüm sunmaktadır.

Van Heerden, Fryda ve Saucier, (2005), Portland çimentosu hidratasyonu ile ara yüzeyde mekanik özellikleri yerel olarak azaltan serbest Portlandit oluşumuna yol açtığını, kalsiyum alüminat çimentosu hidratasyonunda ise serbest Portlandit üretilmediği için matris-agrega ara yüzey bölgesinde bu zayıflığın olmaması nedeniyle daha dayanıklı yapıda olduğunu bildirmiştir. KAC betonlarının aşınmaya maruz kalan ortamlarda gözlemlenen iyi performansı, aşınma etkisinin yüksek olduğu alanlarda (dokusavaklar, savaklar ve zemin kaplamaları) özellikle hidrolik barajların

onarımalarında giderek daha fazla kullanılmasını sağlamıştır. Hindistan'da hızlı su tahliyesinin pratik koşulları altında (hızlı akan su, 50 m/s, ince silt ile doldurulmuş) betonların aşınması üzerine yapılan deneylerde, KAÇ-sentetik agrega betonundaki 2-5 mm aşınmaya ile karşılaştırıldığında, çelik lifli yüksek performanslı Portland-silis dumanlı betonun 30-50 mm bozulduğunu tespit edilmiştir (Scrivener vd., 1999). Analizler sonucunda, KAC'ın aşınma direnci PC'den 10-15 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bunun başlıca sebebi, KAC klinkerinin PC klinkerinden çok daha sert yapıda bir malzeme olmasına bağlanmıştır. Hong Kong Üniversitesi'nde yapılan deneyler, sentetik agregalı KAC'dan elde edilen betonların, aynı dayanıma sahip PC betonların iki katı aşınma direncine sahip olduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen içyapı incelemelerine göre; PC betonundaki ara yüzey geçiş bölgesine kıyasla, KAC betonunda agregaya yaklaştıkça gözenekliliğin daha da azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu tür yapılan tespitlere dair saha uygulamaları 1984'e kadar dayanmaktadır ve Fransa, İsveç, Peru ve Filipinler'deki kullanımları da mevcuttur (Scrivener vd., 1999).

3.3 Alkali Silis Reaksiyonu

Alkali silis reaksiyonu (ASR), beton içerisindeki agregalarda bulunan reaktif silis ile betonun boşluklarında erimiş halde bulunan hidroksil iyonlarının reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir. Bu reaksiyon ile betonda nem etkisiyle genişleyen bir jel meydana gelmektedir. Beton içerisinde genişlemeye bağlı meydana gelen bu hacim artışı çekme gerilmelerinin doğmasına ve buna bağlı olarak betonda çatlamalara neden olmaktadır (Demir, 2010). ASR'nin oluşumu için birkaç faktörün bir araya gelmesi gerekmekte olup; agrega bünyesinde reaktif silis, alkalinitesi yüksek boşluk suyu ve ortamda yeterli nem bulunmalıdır. Bu koşullardan herhangi biri sağlanmazsa, ASR nedeniyle bir genişleme de olmayacaktır. Betonda oluşan zayıf reaksiyon ürününün (ASR jeli) miktarı, silisin türüne, miktarına ve alkali hidroksit konsantrasyonuna bağlıdır.

Alkali silis reaksiyonu (ASR), betondaki iç boşluk suyuna bağlı olarak tetiklenmekte ve pH değerinin yaklaşık 13,2'nin üzerinde olduğu durumlarda meydana gelebilmektedir. KAC betonlarında, silis KAC gözenek çözeltisinde çok sınırlı

çözünürlük sergilediği için bu çimentolarda ASR'ye karşı koruma sağlanır (pH değerleri 12,2 ila 12,4 arasında). NaCl bazlı buz çözücü tuzlar veya deniz suyu formundaki harici alkalilerin KAC betonuna girmesi ve potansiyel olarak gözenek çözeltisi pH'ını artırarak ASR'yi tetikleme mümkündür (Ideker, 2008). KAC betonunun ASR'ye duyarlılığını gözlemlemek üzere az sayıda çalışma yapılmıştır; ancak, Lute, (2016) yaptığı bir çalışmada bu saldırının KAC betonuna belirgin bir etkisinin olmadığını tespit etmiştir.

Mineral katkıların ilavesi, harç ve beton basınç dayanımını zamanla arttırırken, boşluk yapısında ve geçirimsizlikte azaltmada etkin rol oynamaktadır (Bagel, 1998). Çünkü silis dumanı ve uçucu kül gibi mineral katkıların ilavesi ek hidrasyon ürünlerinin oluşumunu sağlayarak boşluk oranının düşürmekte, aynı zamanda ASR jeli oluşumunu ve dolayısıyla genişmeyi azalttıkları bilinmektedir (Monteiro, Wang, Sposito, Dos Santos ve de Andrade, 1997; Ramlochan, Thomas ve Gruber, 2000). Puzolanlar aynı zamanda çimento harcının kirecini tutarak ortamın pH derecesini düşürmeyi sağlar ve silisin çözünürlüğünü azaltarak ASR jeli oluşumun önlemeye yardımcı olmaktadır (Malvar vd., 2002).

3.4 Korozyon ve Karbonatlaşma

Çevresel faktörlerden donatı korozyonu, Portland çimentosu betonundaki dayanıklılık problemlerinden biridir. Bu durum, karbonatlaşma ve klorür iyonlarının penetrasyonu yoluyla yüksek alkalitenin kaybına bağlı olarak donatı çeliğini koruyan pasif tabakanın bozulmasından kaynaklanmaktadır. Kaliteli beton, donatı çeliğini korozyona karşı iyi derecede korumayı sağlamaktadır. Portland çimentosu betonunun yüksek alkalitesi (pH 12,5 ila 13,5), çelik üzerinde korozyonu önleyen pasif bir tabaka oluşturmaya yardımcı olur. 11,5'in üzerindeki pH değerlerinin genellikle donatı çeliğini pasifleştirmek için gerekli olduğu kabul edilmektedir. Kalsiyum alüminat çimentosu betonu, Portland çimentosu betonuna göre biraz daha düşük bir alkaliniteye sahiptir, ancak pH seviyesi çelik üzerinde pasif bir film oluşmasını ve normal şartlarda korozyona karşı koruma sağlamak için yeterince yüksektir. Metastabil faz topluluğu için denge pH 12,13 iken, stabil faz topluluğu için

11,97 değerlerindedir. Macias, Kindness ve Glasser (1996) göre, bu değerler çeliği pasif durumda tutmak için yeterince yüksektir. Saha çalışmaları sonucunda, KAC kullanılan betonlarda uzun bir süre iyi bir koruma sağlayabildiğini göstermektedir.

Betonun karbonatlaşması, havadaki karbondioksitin beton içindeki hidrasyon ürünleri ile reaksiyona girerek kalsiyum karbonat üretmesi ile meydana gelmektedir. Portland çimentosu betonları, yüksek miktarlarda portlandit varlığından dolayı karbonatlaşmaya karşı oldukça dirençli olma eğilimindedir. KAC betonlarında ise tampon görevi gören portlandit fazının olmaması, karbonatlaşma nedeniyle pH düşmesi durumunda bu tabakayı koruyacak daha az güvenli faktör olduğunu göstermektedir. C_3AH_6 fazının atmosferik CO_2 ile reaksiyona girmesi sonucunda $CaCO_3$ oluşumu görülebilmekte ve buna bağlı olarak %20 oranında hacim artışına neden olabilmektedir (Lamberet, 2005). Buna rağmen çalışmalar, KAC betonlarının karbonatlaşma oranının, benzer kalitedeki Portland çimentosu betonlarına yakın olduğunu göstermiştir (Lamberet, 2005; Lute, 2016). Etrenjit bazlı bağlayıcıların ise, portland çimentolu sistemlere kıyasla karbonatlaşmaya karşı daha az dirençli olduğu bildirilmektedir (Lamberet, 2005; Moffatt, 2016).

3.5 Termal Dayanıklılık

KAC refrakter özelliği ile ön plana çıkan bir çimento türü olup; ısıtma ve termal şoka karşı çok dayanıklı bir çimento olarak bilinmektedir (Yang vd., 2019). Bu özellik dökümhane gibi yerlerde, yüksek sıcaklık etkilerine karşı direnç sağlaması istenen zeminlerde, fırın ve benzeri sürekli yüksek sıcaklığa maruz kalan diğer ortamlarda kullanılmaktadır (Şekil 3.3) (Scrivener vd., 1999; Scrivener, 2003). Bu özelliğin avantaj sağladığı bir başka kullanım alanı ise yangın tatbikatı yapılan, yangınların tekrar tekrar çıkarılmasına veya yangın çıkma ihtimali yüksek sektörlerde çalışılan endüstriyel yapılardır.



Şekil 3.3 Dökümhane zeminlerinde KAC kullanımı (Scrivener vd.,1999).

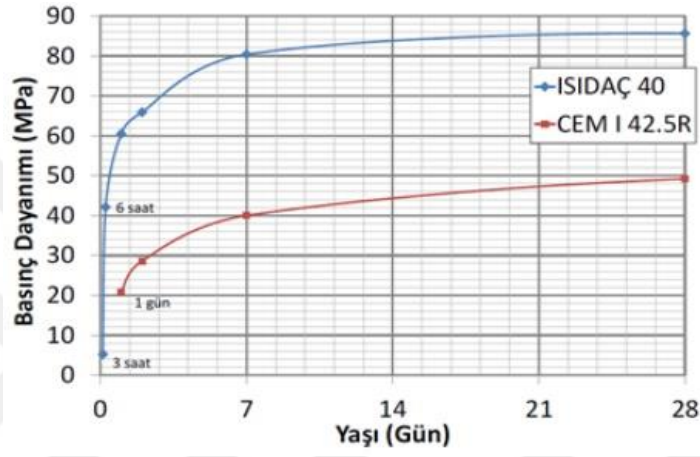
%40 Al_2O_3 içeren kalsiyum alüminat çimentoları $1300^{\circ}C$ sıcaklığa kadar kullanılabilir. %70 Al_2O_3 içeren kalsiyum alüminat çimentosu ile uyumlu agrega birlikte kullanıldığında $1500-1800^{\circ}C$ sıcaklıklara kadar dayanıklı hale gelebilir. Al_2O_3 içeriği ve agrega türü, KAC karışımlarının sıcaklık direncini etkileyen faktörlerdir (Antonovič vd., 2013).

KAC'ın sahip olduğu bu termal özellik, bir miktar puzolan ilavesi yapılarak korunabilmekte ve bu sayede kullanım alanları daha da arttırılabilmektedir. Tuyan vd. (2020) yaptığı bir çalışmada; kontrol, %10 YFC katkılı ve %20 UK katkılı harç karışımlarında sıcaklık artışına bağlı olarak dayanım değerlerini incelemiştir. $900^{\circ}C$ sıcaklık etkisinde başlayan dayanım kayıplarının, kontrol, YFC katkılı karışımlar ve UK katkılı karışımlarda birbirine yakın değerler aldığını tespit etmiştir.

3.6 Hızlı Dayanım Gelişimi

KAC; çok hızlı mukavemet geliştirmeye ihtiyaç duyulan, hızlı bir şekilde servise almanın gerekli olduğu endüstriyel uygulamalarda benzersiz teknik avantajlar sağlamaktadır. Kalsiyum alüminat çimentosunda serbest halde bulunan CaO , Al_2O_3 ile tepkimeye girerek erken yaşta dayanımını sağlayan monokalsiyum alüminat (CA) fazını oluşturmakta ve buna bağlı olarak erken yaş dayanımları daha yüksek

olmaktadır. KAC'ın faz yapısı Portland çimentosunun faz yapısından tamamen farklıdır; normal çimentoda C_3S , C_2S gibi 28 günlük dayanıma etki eden fazlar bulunmaktadır, KAC'ın faz yapısının büyük çoğunluğunu ise ilk 24 saatte reaksiyon veren CA (kalsiyum alüminat) fazı oluşturmaktadır. KAC'ın bir günde ulaştığı basınç dayanımı, normal Portland çimentosunun 28 günlük basınç dayanımından fazladır (Bensted, 2002). Şekil 3.4'de Isıdaç40 tipi kalsiyum alüminat çimentosu ve Portland çimentosunun basınç dayanımı gelişiminin karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 3.4 Isıdaç40 ve Portland çimentosu zamana bağlı basınç dayanımı gelişimi (Yaman, 2019)

KAC'ın hızlı dayanım kazanma özelliği, ana tünel hatlarının kazılması esnasında bir KAC-cüruf karışımının geçici bir beton kaplama sağlamak için tünel kaplamalarında uygulanmıştır (Defargues ve Newton, 2000). Betonun kullanımı püskürtme şeklinde uygulanmış ve 4 saatte 8 MPa'nın üzerinde bir dayanım geliştirdiği görülmüş ve bu tespit üzerine de sonraki tünel hatlarının kazım işlemlerinde kullanılmasına olanak sağlamıştır. KAC betonunun hızlı mukavemet gelişimi, özellikle soğuk havalarda büyük avantaj taşımakta olup, bu tür bölgelerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Örneğin; kablo kanallarının derz dolguları için KAC betonu 0°C'de bile 16 saatte 20-30 MPa'lık dayanım geliştirebilmektedir (Scrivener ve Capmas, 1998). Hızlı dayanım kazanma özelliğine bağlı ilk günlerde meydana gelen yüksek dayanımı, S/Ç oranındaki farklılıklara göre değişkenlik gösterebilmektedir. Fentiman vd., (2014) yaptığı çalışmada, S/Ç oranının 0,4 ile 0,5 aralığı ile sınırlandırıldığında dayanım kaybına daha az maruz kalılabileceğini belirtmiş,

Abolhasani, Nazarpour ve Dehestani (2020) ise düşük S/Ç oranlarının gözenekleri azaltarak dayanıma katkı sağladığını tespit etmiştir.

3.7 Çevresel Fayda ve Karbon Ayak İzi Özellikleri

Yaşam döngüsü değerlendirmesi (life-cycle assessment – LCA), bir malzemenin yaşam döngüsü boyunca çevreye olan etkisini, bu aşamalarda kullanılan ve çevreye salınan enerji ve yan ürünlerin sistematik olarak açıklanması ve değerlendirilmesi yoluyla tüm aşamalarını inceleyen bir bilimsel değerlendirme yöntemidir. Dünyada ürün ve malzemelerin yaşam döngüsüne dair ilk araştırmalar, 1960'lı yıllardan sonra enerji verimliliği, ham madde tüketimi gibi sorunlara dönük olarak başlamış, buna bağlı olarak kaynak tüketiminin üzerinde durulması ve bu duruma çözüm oluşturulmaya yönelik ilk girişimler ortaya çıkmıştır. Daha sonraki yıllarda bu metodoloji çeşitli materyallere de uygulanarak genişletilmiştir (Boustead ve Hancock, 1979). Yaşam döngüsü değerlendirme kavramı ise ürün ve hizmetlerin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi için sistematik bir yaklaşım olarak ilk kez SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry / Çevresel Toksikoloji ve Kimya Topluluğu) tarafından 1990 yılında yapılan bir çalışmada ortaya çıkarılmış ve o tarihten itibaren bu konuyu geliştirmeye ve çözümler üretmeye yönelik araştırmalar yapılmıştır (Orhon ve Altın, 2012). LCA, bir ürünün ham maddelerinin çıkarılmasından başlayıp üretimi, sevkiyatı, kullanımı ve son olarak atık hale gelmesi veya geri dönüştürülmesini içeren yaşam döngüsünün tüm aşamalarını içermektedir. 'Karbon ayak izi' kavramı ise LCA'nın CO₂ salımlarını dikkate alarak yalnızca bir çevresel etkiye odaklanan kısmi bir bölümü olarak görülmektedir. CO₂ salımını göstermek üzere uyarlanmış biçimi olan bu terim yabancı literatürde kısaca EC veya ECO₂ olarak da adlandırılmaktadır (Orhon ve Altın, 2012).

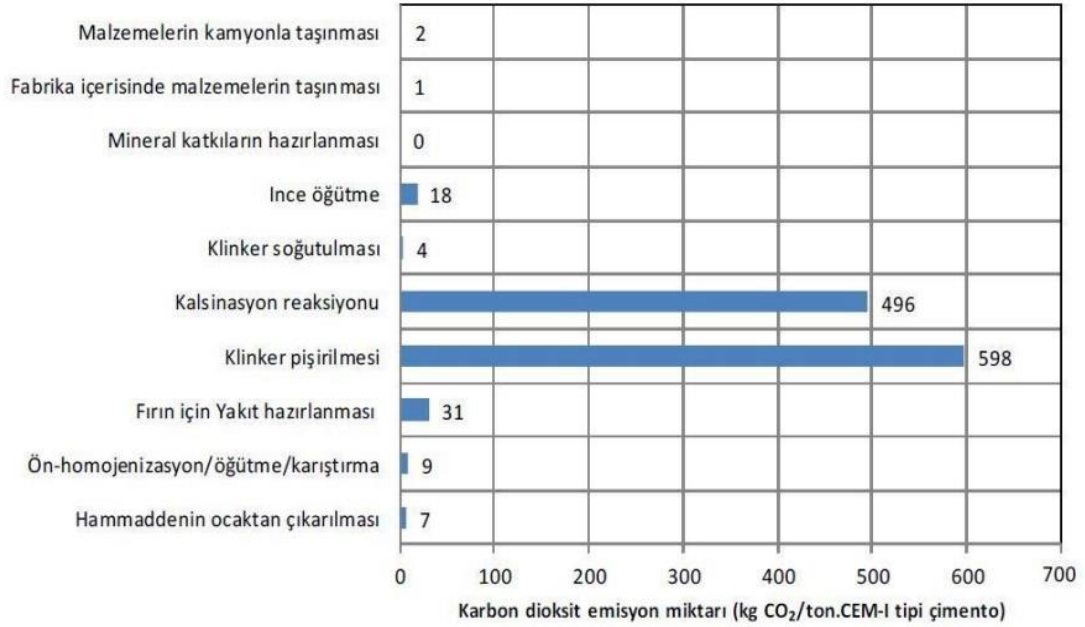
İnşaat sektöründe çevresel etki ve sürdürülebilirlik konuları son yıllarda bilincin ve buna bağlı yaptırımların artması ile önemli bir hale gelmiştir. Malhotra (1999) yaptığı araştırmalar sonucunda, CO₂ salımı ve sera gazı salımlarının dünyaya verdiği zararların 1990'lı yıllarda ele alındığını ve bununla beraber birçok ülkede çimento sektöründeki bu gazların salımını düşürecek yöntemlerin ve uygulamaların hayata

geçirilmeye başlandığını bildirmiştir. Bu soruna çözüm üretebilmek amacı ile, çimento üretiminin mümkün mertebe azaltılması ve katkı çimentolarının kullanımının yaygınlaşması konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bazı katkı maddelerinin betonun karbon ayak izini azaltabileceği yönünde fikirler sunulmuştur. Örneğin; kömürle çalışan elektrik santrallerinin katı atık ürünü olan uçucu kül, karbon ayak izini azaltmak ve betonu daha dayanımlı ve dayanıklı hâle getirmek için uzun süredir betona eklenmekte olup, yaygın olarak bulunmayan yüksek fırınlardan çıkan demir cürufu atığı da benzer şekilde karbon ayak izini azaltmak üzere katkı olarak kullanılabilir (Lothenbach, Scrivener ve Hooton, 2011). Mineral katkıların çimentoda kullanımının ilave bir enerji gerektirmemesi ile katkı çimentoların CO₂ salımında önemli bir azalma meydana getirdiği tespit edilmiştir (Gürsel ve Meral, 2012; Juenger vd., 2011).

2019 yılı itibariyle dünya çapındaki yıllık çimento üretimi 4,1 milyar tona ulaşmıştır. Yakın dönemde yapılan analizler sonucunda dünya çapında CO₂ salımının yaklaşık %8'inin çimento üretiminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Negrao, 2022). Bu nedenle betonun üretim sürecindeki karbon ayak izi açısından stratejik bileşeni çimentodur. Portland çimentosu klinkerinin imalatında yayılan büyük miktarlarda CO₂ nedeniyle çevresel etki açısından inceleme altında tutulmaktadır. Bu nedenle, çimento üretimi ile ilgili küresel CO₂ salımlarını azaltmanın yollarını ararken, sadece çimento üretim sürecini değil, aynı zamanda hammadde kaynaklarının nasıl bulunacağını, ürünün nerede ve nasıl kullanılacağını ve ne ile kullanılacağını da göz önünde bulundurulması önerilmektedir.

Hazır betonlarda en çok kullanılan bağlayıcı olan Portland çimentosunun üretim aşamasından kullanım aşamasına kadar hesaplanan ECO₂ değeri İngiltere için 720 kg-CO₂/ton, Danimarka için 850 kg-CO₂/ton olarak verilmektedir. Ürünün hammadde aşamasından başlayarak fabrika çıkışına kadar ki süreç CO₂ salımlarına ait değerler ülkeye ve hatta aynı ülke içinde bölgelere göre bile yapılan kabullere bağlı olarak önemli değişiklikler gösterebilmektedir (Orhon ve Altın, 2012). Türkiye'de üretilen aynı tip çimento için bu değer 1165 kg-CO₂/ton olarak hesaplanmaktadır. Bu değer Türkiye için belirlenmesinde esas alınan CO₂ salımları aşama halinde Şekil 3.5'de

gösterilmektedir. Sertleştirilmiş beton bileşenlerinin veya yapıların imalatıyla ilişkili hammadde (çimento, agrega, su vb.) CO₂ salımları, beton karıştırmada kullanılan ürünlerle ilişkili CO₂ salımları, teslimatla ilişkili CO₂ salımları (hem hammaddelerin hem de taze beton) ve betonun yerleştirilmesi ve bitirilmesi esnasındaki alternatif çözümler ile düşürülebilir (Gartner, 2004).



Şekil 3.5 Türkiye’de CEM-I tipi çimento için üretim süreci aşamalarına göre CO₂ salımları (kg-CO₂/ton çimento) (Gürsel ve Meral, 2012)

Portland çimentosuna dayalı CO₂ salımları esas olarak, üretim sürecindeki enerji tüketiminden ve klinker üretimi sırasında kireçtaşının karbondan arındırılmasından kaynaklanmaktadır. Endüstriyel süreçlerin optimizasyonu, çimento fırınlarında alternatif (daha az karbon salımı yapan) yakıtların kullanılması, çimentodaki kireçtaşı oranının düşürülmesi ve Portland çimentosunun (PC) yerini alacak alternatif bağlayıcıların geliştirilmesi ve mineral katkıların kullanılması salım salımlarını azaltmaya yönelik adımlar olarak görülebilmektedir (Negrao, 2022). Bu salımların, cüruf, uçucu kül ve silis dumanı gibi endüstriyel atıklardan gelen inorganik minerallerle ikame edilmesinin yanı sıra, Portland çimentosuna kıyasla çok daha küçük ölçekli üretimine rağmen KAC kullanılmasıyla azaltılabileceği vurgulanmıştır

(Zapata, Azevedo, Fontes, Monteiro ve Colorado, 2022). KAC'ın incelenmesi ve kullanılması bu sebeple küresel çevre sorunlarını azaltmak için önemli bir etkidir.

Kalsiyum alüminat çimentoları, üretimleri sırasında azaltılan karbon salımları nedeniyle düşük karbonlu; diğer bir ifade ile eko-çimento olarak kabul edilmektedir. Erken yaşta yüksek bir dayanıma ulaşması ve zorlu ortamlardaki gelişmiş dayanıklılıkları nedeniyle de çeşitli uygulamalarda ihtiyaç duyulan bir çimento tipidir (Abolhasani, Samali ve Dehestani, 2022). Kalsiyum alüminat çimentosu, %38 ile %95 arasında değişen nispeten yüksek alümina içeriği ile çevre dostu bir hidrolik çimento yapısına sahip olmaktadır. Bu çimento, belirli oranda kalker ve boksit karıştırılıp öğütülerek üretilmekte olup, KAC'ın ana aktif bağlayıcısı, Portland çimentosundaki ana aktif faz olan kalsiyum silikatlar (yani C_2S ve C_3S) yerine mono-kalsiyum alüminattır (CA). CA bileşiği, C_2S ve C_3S 'den daha düşük sıcaklıklarda üretilir ve bu da CO_2 salımlarında yaklaşık %50 azalma sağlamaktadır (Sharp, Lawrence ve Yang, 1999). Fazlar arasındaki CO_2 salımlarına bağlı gelişen bu değişimler Tablo 3.1'de sunulmuştur (Gartner, 2004). Zapata vd. (2022) yaptığı araştırmalarda, kalsiyum alüminat çimentosunun karbon ayak izini azaltmadaki önemi üzerine çalışmış, ortaya çıkan sonuçlar bu malzemelerin dögüsel ekonomideki sorunları çözmeye yardımcı olma potansiyeline sahip olduğunu göstermiş ve gelecekteki araştırmalar için yeni fikirler ortaya koymuştur. Abolhasani, vd. (2022), KAC betonunun kısmen atık malzemelerden elde edilen puzolanlar ile karıştırıldığında çevreye daha zararsız yapıda olabildiğini bildirmişlerdir.

Tablo 3.1 Faz yapısına bağlı olarak CO_2 salımları (Gartner, 2004).

| Fazlar | CO_2 (kg/kg) |
|-----------|----------------|
| C_3S | 0,578 |
| C_2S | 0,511 |
| C_3A | 0,489 |
| C_4AF | 0,362 |
| CA | 0,279 |
| C_4A_3S | 0,216 |

Beton yapıyla ilişkili CO₂ salımlarını azaltmanın diğer bir yolu, kalsiyum sülföalüminat, kalsiyum alüminat ve alkali ile aktifleştirilmiş bağlayıcılar gibi alternatif çimento esaslı malzemeler ve bağlayıcılar kullanmaktır. Ortam sıcaklıklarında genel beton uygulamaları için en umut verici alternatif çimentolama sistemleri genel olarak yapısı kalsiyum sülfatlara dayananlar gibi görünmektedir ve kükürt dioksit salım kontrollerinin yaygın olarak uygulanması nedeniyle de tercih edilebilirliği artmaktadır (Gartner, 2004). Bu malzemeler genellikle PC'lerden daha düşük üretim sıcaklıklarında üretilmektedir ve daha düşük kalsiyum içeriğine sahiptir, bu durum da kalsinasyon sırasında kalsiyum karbonat tarafından salınan CO₂ ile ilişkili salımların azalmasını sağlamaktadır.

Çoğu alternatif çimento esaslı malzemeler yol ve kaldırım tamiri, bakım onarım malzemesi gibi küçük ölçekli uygulamalarla sınırlı olup; kaldırımlar, köprü tabliyeleri gibi yoğun olarak hareket edilen yapılarda uzun vadeli dayanıklılıkları konusunda çok az sayıda saha deneyimi vardır. ABD Ulaştırma Bakanlığı'nın bir çalışmasında özel çimento türlerinin arasında kalsiyum sülföalüminat (KSA), çevre dostu olmasından dolayı dikkat çekmiştir. KSA, malzeme karışımındaki kalker miktarının daha az olması ve işleme ısısı 200°C derece daha düşük olması sayesinde, normal Portland çimento hazırlanmasıyla karşılaştırıldığında işleme sırasında yaklaşık olarak yarısı kadar CO₂ üretmektedir. Winnefeld ve Lothenbach (2010)'ın araştırmalarına göre, KSA çimentoları ticari olarak sayılı saha uygulamalarında kullanılmakta olup, Portland çimentosu modelinden daha hızlı sertleşmektedir. KSA'nın hızlı sertleşen yapısı tamir işleri için ideal olmasına rağmen, uzun dönemli dayanımları konusunda pek fazla çalışma olmamasından ötürü inşaat işleri için kullanımında çekinceli davranılmaktadır. Portland çimentosuna kıyasla daha pahalı olmaları, kullanımını ihtiyaç duyulan alanlar ile sınırlamıştır. Örneğin; KSA çimentoları Zürih Havaalanında, hava trafiğinde geçici bir sakinleşme olduğu zaman tek gece süren uçak pisti tamirlerinde kullanılmıştır. Burris, Alapati vd. (2015), ise sabah trafiğinde otoyolda açılan obrukların KSA çimentosu kullanımı ile akşam trafiğine kadar kapatılmasından bahsetmiştir. Burris, Alapati vd. (2015) görüşüne göre bu tip uygulamaları Portland çimentosuyla yapmak imkansızdır, çünkü sertleşmesi için en az birkaç gün gerekmektedir. Araştırmacılar KSA'nın hidratasyon kinetiklerini

yavaşlatıp, çevre dostu çimentonun daha geniş çapta kullanılması için çalışmalar yapmayı sürdürmektedir.

Bağlayıcı alternatif çimentolar geliştirirken birtakım hedeflerin de karşılanması gerekmektedir. İmalattan kaynaklanan CO₂ salımları (çimento fabrikası egzoz gazlarından) ve işleme maliyetlerinin de mümkün olduğunca düşük olması, çimentonun kullanılacağı alana ve amaca yönelik olarak hizmetini eksiksiz yerine getirebilmesi ve yerel olarak kolayca temin edilebilir olması alternatif çimentolu sistemlerin tercihi için önemlidir. İdeal olarak, bu tür çimentoların yapımında diğer sektörlerden gelen atık ve yan ürünlerin tüketilmesi bu gerekliliklerin karşılanmasına da destek sağlayabilmektedir (Gartner, 2004).

Sanayi atığı olarak bilinen puzolanlar (silis dumanı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, metakaolin, pirinç kabuğu külü vb.) CO₂ salımlarını azaltmak üzere katkılı çimento içinde kullanılacakları gibi ilave bağlayıcı olarak da betonda kullanılabilir. Hazır betonlarda en çok kullanılan yapay puzolanlar 'öğütülmüş yüksek fırın cürufu' (ECO₂ değeri 52 kg-CO₂/ton) ve 'uçucu kül' (ECO₂ değeri 4 kg-CO₂/ton) 'dür. Burris, Alapati vd. (2015)'ın araştırmalarına göre, hem uçucu külün betondaki karbon ayak izini düşürebildiğini hem de dayanımını ve işlenebilirliğini arttırdığını göstermektedir. Örneğin; hızlı sertleşme gerektirmeyen bazı uygulamalarda Portland çimentosu %40 veya %50 oranına ulaşabilecek kadar uçucu kül ile karıştırılabilir. Uçucu kül imalat sırasında fayda sağlamakla birlikte aynı zamanda betonu daha dayanıklı yaparak katkı vermektedir. Bunun sonucunda salım üretimi azaltılarak aynı zamanda maliyetin düşürülmesine de olanak sağlayabilmektedir.

Kaliteli ve dayanım ömrü uzun yapı üretmek, yapıları onarmak ya da yeniden yapmak için tekrar malzeme kullanımının, dolaylı olarak CO₂ salımının önüne geçilmesini sağlamaktadır. Cüruf ve uçucu kül barındıran ticari beton ürünleri bu görev yerine getirebilmektedir. Portland çimentosuna bu atık ürünler ikame edilerek geleneksel çimentoya göre CO₂ salımında %30-%60 oranında azalma sağlanabilmektedir. Sürdürülebilir bir beton elde etmek amacıyla Wu vd. (2018), yüksek oranda yüksek fırın cürufu ve uçucu kül kullanarak ultra ince çimento üretmiş

ve bu çimentonun Portland çimentosuna göre CO₂ salımını %41 oranında azalttığını rapor etmiştir. Winnefeld ve Lothenbach (2010)'a göre bu yan ürünlerden sanayinin taleplerini karşılayacak kadar bulunmamaktadır. Ishak ve Hashim (2015), karbon ayak izi salımını azaltmak amacıyla bazı teknik ve stratejiler üzerine çalışmış, buna bağlı olarak alternatif bir Portland çimentosu üretme gibi konular üzerine yoğunlaşmıştır. Ülkemizde Batıçim firmasının da TS EN 197-5 Çimento Standardı'na uygun olarak CEM II/CM "Portland Kompoze Çimento" adıyla ürettiği çimento ile daha düşük karbon salımlı bir çimento modeli, Ishak ve Hashim (2015)'in bu çalışmalarını destekler şekilde daha çevreci bir çimento modeli oluşumu üzerine katkı sağlamıştır. Gartner (2004) yaptığı çalışmada, en düşük CO₂ salımlı alternatif çimentolu sistemlerin, büyük miktarlarda doğal veya yapay puzolan kullanılan veya hidratlı kalsiyum sülfatları etkili bir şekilde stabilize edenler (örn:etrenjit) olduğunu savunmuştur.

Alternatif bağlayıcı sistemlerin davranışını tam olarak anlamak ve verimli kullanımlarını kolaylaştırmaya yönelik çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Bu çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, dünya çapında uzun süredir alışılmış olan Portland çimentosu kullanımı ile geliştirilen tasarım ve yapım uygulamalarının, kalsiyum alüminat gibi farklı malzemelerin kullanımı ile gerçekleştirilemeyeceği düşüncesine inanmaktan kaynaklanmaktadır. Alternatif mineral ve bağlayıcı sistemlerin inşaat sektörüyle ilgili küresel CO₂ salımları üzerinde gerçek bir etkiye sahip olması, tüketici için daha pahalıya mal olmaması için en az mevcut Portland bazlı çimentolar kadar iyi performans ve dayanıklılık özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Aynı zamanda alternatif mineral ve bağlayıcı sistemlerin, Portland bazlı çimentolardan daha az CO₂ salımı sağlaması ile yüksek oranda çevresel fayda sağlandığı bilincine hakim olmaktan geçmektedir. Alternatif malzemelerin daha fazla kullanılmasını sağlamak için gelecekteki çalışmalar yalnızca hidrasyon ve kimyasal etkileşimleri anlamaya, karışım tasarımı ve kütleme prosedürleri geliştirmeye ve sağlam malzeme oluşturmaya odaklı kalmayıp, aynı zamanda yerleştirmede yeterli kaliteyi sağlamaya yönelik test yöntemlerinin yanı sıra, malzeme özelliklerinin optimizasyonu ve maliyetleri

düşürmek için alternatif bağlayıcı sistemler üzerinde çalışmalar yapılmasına dayanmaktadır (Burris, Alapati vd., 2015).



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Çalışmanın Hedefleri ve Planlamalar /Amaç ve Kapsam

Proje kapsamında, kalsiyum alüminat çimentolu harçlarda farklı mineral katkıların ve Portland çimentosunun birlikte kullanımının harçların taze hal reolojik özelliklerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır, kalsiyum alüminat çimentolu harçların belirli çevresel şartlar altında uzun dönemli dayanım gelişimi takip ederek bu çimentonun olası dayanım gelişimi problemleri üzerine mineral katkıların etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, farklı mineral katkıları ve Portland çimentosu ile ikili bağlayıcı sistemler kurularak bu çimentonun üretim ve kullanım maliyetinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Elde edilen bulguların, kalsiyum alüminat çimentosunun kullanım alanlarını genişletme ve çevresel fayda sağlama açılarından olası etkilerinin tartışılması planlanmıştır.

Kalsiyum alüminat çimentosu ile katkısız ve katkılı bağlayıcılar (mikrosilis, anhidrit alçı ve portland çimentosu ile) oluşturularak, eklenen katkıların kullanılan miktarlarına bağlı olarak, literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda önerilen belirli S/Ç oranı ile harç tasarımları yapılmıştır. Kalsiyum alüminat çimentosuna eklenen katkı malzemeleri ile dökümler yapılarak oluşturulan harç karışımlarının taze hal ve reolojik davranışlarını, farklı kürlenme koşulları altındaki uzun dönemli eğilme ve basınç dayanımlarını, sülfat etkisi altında dayanım ve boy değişimleri belirlenmiştir. Örneklerden alınan numuneler üzerinden içyapı incelemeleri yapılarak zamana ve malzeme bileşenlerine bağlı faz değişikliklerini tespit etmeye dayalı çalışmalar yapılmıştır. Böylece, kalsiyum alüminat çimentosunun kullanımını kısıtlayan hidrasyon sürecindeki belirsiz noktaları aydınlatmayı sağlayıcı bulgular elde edilmesi hedeflenmiştir.

4.2 Yöntem

Deney programı mineral katkı türü, ikame oranı, kür süresi ve ön ısıtmaya dayalı kür koşulu dikkate alınarak planlanmıştır. Bu farklı parametrelerde meydana gelen değişikliklerin kalsiyum alüminat çimentosunun dayanım gelişimi üzerinde farklı sonuçlara yol açtığı literatür çalışması sonucunda tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak mineral katkı malzemesi olarak mikrosilis, anhidrit alçı ve Portland çimentosu seçilmiş ve Bölüm 4.3’de belirtilen oranlarda KAC'a ilave edilerek ikili harç karışımları tasarlanmıştır. Bu kapsamda mevcut literatür bilgileri ışığında belirlenen katkıları ile harç karışımları hazırlanarak bu harçlara Şekil 4.1’deki akış şemasında yer alan deneysel yöntemler uygulanmıştır. Bu planlamaya bağlı olarak sabit su/çimento oranında belirlenen farklı parametreler dikkate alınarak kalsiyum alüminat çimentolu harçlar ile ilgili taze ve sertleşmiş haldeki deneyleri yapmak üzere her bir seri için; $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ ’lük numunelerden 15 set, $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$ ’lük numunelerden 3 set, $70 \times 70 \times 70 \text{ mm}^3$ ’lük numunelerden ise 1 set olmak üzere dökümler yapılmıştır. Sertleşmiş hal deneylerinde; eğilme ve basınç deneyleri için $40 \times 40 \times 160$ ’lık numuneler üzerinde 1, 3, 7, 28, 90, 180 ve 400.günlerde üçer numune üzerinden test edilmiştir. Katkı tipi, ikame oranı ve kür koşullarının değişimiyle meydana gelen dayanım farklılıkları takip edilmiştir. Boy değişimi analizleri için; oluşturulan Na_2SO_4 çözeltisinde 400 gün boyunca bekletilen $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$ ’lük numuneler üzerinde aynı zaman dilimleri baz alınarak sülfat etkisindeki genleşme ve büzülme hareketleri takip edilmiştir. Aşınma deneyleri için ise; $70 \times 70 \times 70 \text{ mm}^3$ ’lük kalıplardan elde edilen katkısız ve katkılı harç numunelerden 28.gündeki aşınma dayanım değerleri tespit edilmiştir. Son aşamada, farklı parametreler altında taze ve sertleşmiş haldeki deneyleri yapılarak, numunelerden bazıları seçilerek mikroyapı incelemelerinde kullanılmıştır. Kalsiyum alüminat çimentosuna eklenen mineral katkının ve ön kütleme etkisinin 28. ve 400. günlerde matris yapısında meydana getirdiği faz değişiklikleri XRD, DTA-TG ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir. Ayrıca mikroyapıda meydana gelen porozite değişiklikleri de civa porozimetresi yöntemi ile kıyaslamalı olarak araştırılmıştır.

Kalsiyum alüminat çimentosuna; %8 - %16 SiO₂ katkısı, %30 - %50 CaSO₄ katkısı,
%20 - %50 Portland çimentosu ikame edilerek harçların oluşturulması



1.AŞAMA

Taze hal özelliklerinin incelenmesi

Tüm serilerde;

- Yayılma, kıvam, priz süresi ve reolojik davranışlarının analiz edilmesi



2.AŞAMA

Sertleşmiş hal özelliklerinin incelenmesi

Tüm serilerde;

Farklı kütleme koşulları altında:

- a) 20±5°C (%60±20 BN) b) ilk 21 gün 50±1°C c) Na₂SO₄ çözeltisinde
sonraki günler 20±5°C (%60±20 BN)

- 40x40x160 mm³'lük numuneler üzerinde; eğilme ve basınç deneyleri (a,b,c)
- 25x25x285 mm³'lük numuneler üzerinde; boy değişimi ölçümleri (c)
- 70x70x70 mm³'lük numuneler üzerinde; aşınma deneyleri (sadece 28.günde)



3.AŞAMA

Mikroyapı incelemeleri

Katkısız, %16 SiO₂ katkılı ve %50 CaSO₄ katkılı serilerde;

- Katı faz analizi: XRD, DTA-TG, SEM-EDS
- Boşluk yapısı: Civa porozimetresi

Şekil 4.1 Deneysel çalışmaların akış şeması

4.3 Kullanılan Malzemeler ve Karışım Oranları

Kalsiyum alüminat çimentosu olarak; ISIDAÇ 40 tipi (%40 Al₂O₃ içeren) Çimsa Çimento Üretim ve Ticaret A.Ş. tarafından üretilen bir kalsiyum alüminat çimentosu kullanılmıştır. Kalsiyum alüminat çimentosunun üretici firmadan temin edilen fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4.1’de sunulmuştur.

Tablo 4.1 Kalsiyum alüminat çimentosunun kimyasal ve fiziksel/mekanik özellikleri

| Kimyasal özellikler | | Fiziksel ve mekanik özellikler | |
|------------------------------------|-------|---|------|
| SiO ₂ (%) | 3,6 | Özgül ağırlık | 3,25 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 39,8 | Özgül yüzey (Blaine) (cm ² /g) | 3000 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 17,05 | Priz başlangıcı (dk) | 280 |
| CaO (%) | 36,2 | Priz sonu (dk) | 295 |
| MgO (%) | 0,65 | Su (%) | 23,1 |
| SO ₃ (%) | 0,04 | Hacim sabitliği (mm) | 1 |
| Kızdırma kaybı | 0,30 | 0.045 mm Elek bakiyesi (%) | 23 |
| Cl ⁻ (%) | 0,009 | 6 saatteki basınç dayanımı (MPa) | 47 |
| S (%) | 0,01 | 24 saatteki basınç dayanımı (MPa) | 70 |

Birinci katkı tipi olarak; 15 mikron boyutunda küresel morfolojiye sahip, %99 saflık oranına sahip silisyumdioksit (SiO₂) katkısı temin edilmiştir. Morfolojisi küresel görünümlü olmakla birlikte; üreticiden alınan bilgilere göre, yüzey alanı: 400-1000 m²/g ve gerçek yoğunluk: 2400 kg/m³ değerlerini almaktadır.

Yüksek fırın cürufu, uçucu kül, metakaolin gibi puzolanlar da SiO₂ içermektedir, fakat bu puzolanlar içerisindeki bulunma oranları %10 ile %30 mertebelerinde değişiklik göstermektedir. Bu durum da katkının kalsiyum alüminat çimentosu içerisine ikame oranını arttıracaktır. Cüruf gibi katkıların daha zor temin edilmesi ve yeterli silis miktarına oluşturmak adına kullanım oranını arttırmasından dolayı saf mikro silis katkısı temin edilerek ikame oranını az tutarak istenilen bileşim elde edilebilmektedir.

Literatürde silisyum dioksitin kalsiyum alüminat çimentosu ile birlikte tepkimeye girmesi halinde hidrasyon ürünü olarak, %8 ikame oranında stabil stratlingite (C_2ASH_8) fazını oluşturabildiği, %16 ikame oranında ise oluşan stratlingite hacminin maksimum seviyeye ulaşabildiği literatürde iddia edilmektedir (Santacruz vd., 2016; Scrivener, 1998; Xu vd., 2012). Katkı oranının bu limitin üzerine çıkması stratlingite hacim oranını değiştirmedeği, dayanımda ekstra bir katkı oluşturmayacağı literatürde belirtildiğinden dolayı bu oran ile sınırlandırmak uygun görülmüştür (Fentiman vd., 2014). Stratlingite fazı 'hidratlı gehlenit' adı ile de bilinmekte olup, uzun dönemli dayanıma katkı sağlayan bir fazdır. $40^{\circ}C$ 'ye kadar faz olarak daha baskın olmasına rağmen, sıcaklığın artması ile C_3AH_6 fazı daha yaygın olarak görülebilmektedir (Santacruz vd., 2016). SiO_2 eklenmesi ile, belirli sıcaklık aralığında silisli hidrogarnet (C_3ASH_6) fazının oluşabildiği; fakat bu fazın SiO_2 miktarının %8 ve altındaki oranlarda (yaklaşık %5) ve yalnızca oda sıcaklığında ($20^{\circ}C$) görülebildiğine dair iddialar mevcuttur (Fentiman vd., 2014).

İkinci katkı tipi olarak anhidrit kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) katkısı temin edilmiştir. Katkı toz formda olup, üreticiden alınan bilgilere göre, pH 9-11 aralığında, 136,14 g/mol ağırlığında, 2960 kg/m^3 yoğunluğunda, $1460^{\circ}C$ erime noktasına ve %99 saflık oranına sahiptir. Anhidrit katkı kullanımı ile hidrate ürün olarak etrenjit fazı oluşmaktadır ve literatürde bu fazın etkisi ile hidrate CA sisteminde stabil kaldığı iddia edilmektedir (Scrivener, 1998; Xu vd., 2012). Etrenjit oluşumunu daha yoğun hacimde elde etmek üzere literatürden faydalanarak alçı katkısı ikame oranları %30 ve %50 tercih edilmiştir (Fentiman vd., 2014). %50 $CaSO_4$ katkılı numuneler için oluşan hidrasyon ürünlerinde ağırlıklı olarak etrenjit olmak üzere, sıcaklık ve zaman faktörüne bağlı olarak AH_3 ve monosülfat fazlarının da oluşumu gözlemlenebilmektedir (Son vd., 2019).

Üçüncü katkı tipi olarak ise başka bir bağlayıcı ile ortak kullanım hedeflenmiş olup; CEM I 42.5 R tipi Portland çimentosu kullanılmıştır. Seçilen çimentonun kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri, üretici tarafından bildirildiği üzere Tablo 4.2'de sunulmaktadır.

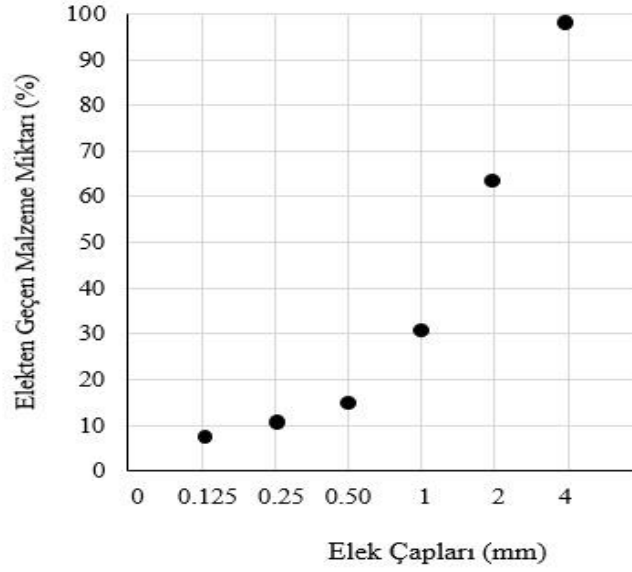
KAC ve PC bağlayıcılı ikili karışımlarda hidrasyon ürünü olarak belirlenen ikame oranlarına bağlı olarak stabil stratlingite ve etrenjit fazlarının oluşabildiği (Gawlicki vd., 2010), buna ek olarak C_3AH_6 ve AH_3 fazlarının gözlemlendiği ve PC kullanım dozajının artması ile birlikte CSH ve CH fazının oluşabildiği tespit edilmiştir (Gu vd., 1997). Kalsiyum alüminat çimentosunun kendine ait özellikleri olan erken dayanım, kimyasal etkilere dayanıklılık v.b. özelliklerini kaybetmeden stabil fazların oluşumunu sağlamak üzere PC miktarı sınırlı tutularak sırasıyla %20 (Xu vd., 2017) ve %50 oranında ikamesi edilmesi tercih edilmiştir.

Tablo 4.2 CEM I 42.5R'nin kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri

| Kimyasal Özellikler | | Fiziksel ve Mekanik Özellikler | |
|------------------------------------|-------|---|------|
| SiO ₂ (%) | 18,11 | Özgül ağırlık | 3,09 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 4,42 | Yüzey alanı (Blaine) (cm ² /g) | 3150 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 3,09 | Priz başlangıcı(dk) | 200 |
| CaO (%) | 63,4 | Priz sonu (dk) | 285 |
| MgO (%) | 1,31 | Su ihtiyacı (%) | 28,9 |
| SO ₃ (%) | 3,54 | Hacim sabitliği (mm) | 0,50 |
| Kızdırma kaybı | 3,80 | 0,032 mm elek bakiyesi (%) | 25,7 |
| Cl ⁻ (%) | 0,01 | 2 günlük basınç dayanımı (MPa) | 29,7 |
| S (%) | - | 28 günlük basınç dayanımı (MPa) | 51 |

Sülfat çözeltisinin oluşturulmasında, suda çözünebilen nötral yapıya sahip, oda sıcaklığında katı halde bulunan sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılmakta olup, suda en çok 32,4°C'de çözünmektedir (49,7 g/100 g). Numunelerin 180.gün ölçümleri yapıldıktan sonra sülfat çözeltisi aynı kullanım oranında yenilenecek tekrar çözelti oluşturulmuştur.

Harçların hazırlanmasında maksimum tane boyutu 4 mm olan kalkerli ince agrega kullanılmıştır. Özgül ağırlık, su emme ve incelik modülü değerleri sırasıyla %2,7, %1,7 (ağırlıkça), 3,9'dur. Agreganın tane boyutu dağılımı Şekil 4.2' de sunulmuştur.



Şekil 4.2 Kalker kökenli ince agreganın tane boyut dağılımı

4.4 Karışım Hesaplamaları, Numune Hazırlama ve Kütleme

Çalışma kapsamında ince agrega/çimento/su oranı tüm harç karışımları için ağırlıkça 3/1/0,5 olarak sabit tutulmuştur. S/Ç oranındaki bu tercihin nedeni, oranın 0,4'ten düşük tutulması halinde metastabil hidratların oluşumunu sınırlandırarak yüksek erken dayanımın önüne geçmesi, oranın 0,6'dan yüksek alınması durumunda ise porozite artış ve buna bağlı dayanım kaybına neden olabilmesi olarak görülmektedir (Scrivener, 1998, Scheinherrova ve Trnik 2017). Bu bağlamda S/Ç oranına bağlı çimentonun dönüşüm hızının ideal seviyede tutulması ve dayanım özelliklerini olumsuz yönde etkilememesi üzerine S/Ç oranı 0,5 olarak alınmıştır.

Numunelere ait karışım oranları Tablo 4.3'te sunulmuştur. Karışımların oluşturulmasında "KAC" kodlu karışımda mineral katkı kullanılmazken, SiO₂ katkısı bağlayıcı oranın ağırlıkça %8 ve %16'sı oranında, CaSO₄ katkısı ise bağlayıcı oranın ağırlıkça %30 ve %50'si oranında, PC ilavesi ise KAC bağlayıcısının ağırlıkça %20 ve %50 oranında kullanılmıştır. Harç numuneleri EN 196-1 standardına göre hazırlanmış olup, herhangi bir priz düzenleyici veya akışkanlaştırıcı katkı kullanılmamıştır.

Tablo 4.3 Karışım oranları (ağırlıkça)

| Karışım kodları | Çimento | Katkı oranı | Kum | Bağlayıcı | Su |
|-----------------------------|---------|-------------|-----|-----------|-----|
| KAC | 1,00 | 0,00 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |
| KAC- %8 SiO ₂ | 0,92 | 0,08 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |
| KAC - %16 SiO ₂ | 0,84 | 0,16 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |
| KAC - %30 CaSO ₄ | 0,70 | 0,30 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |
| KAC - %50 CaSO ₄ | 0,50 | 0,50 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |
| KAC - %20 PC | 0,80 | 0,20 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |
| KAC - %50 PC | 0,50 | 0,50 | 3,0 | 1,0 | 0,5 |

*Bağlayıcı= Çimento + Mineral katkı

Harç numunelerinin taze hal durumlarının analizi için yayılma çapı, kıvam değeri, priz süresi ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca rotasyonel reometre ile akma eğrileri elde edilmiştir. Sertleşmiş hal deneyleri için ise EN 196-1 standardına göre hazırlanmış prizmatik kalıplara döküm yapılarak oluşan numunelere eğilme ve basınç deneyleri uygulanmıştır. Her karışım ve kürleme koşulu için 14 set (her biri için üç prizma) hazırlanmıştır. Katkısız ve katkılı harçların mukavemet gelişimi üzerinde ön ısıtmaya dayalı kürleme işleminin rolünü araştırmak için iki ayrı numune grubu hazırlanmıştır. İlk numune grubu, 400 güne kadar 20±5°C (%60±20 BN) ortalama kürleme sıcaklığına tabi tutulmuştur. İkinci numune grubu ise oda sıcaklığında 400 güne kadar saklanmadan önce ilk 21 gün 50±1°C'de etüvde bekletilmiştir. EN 196-1 standardına göre birinci numune grubu için basınç dayanımı değerleri 1, 3, 7, 28, 90, 180 ve 400 gün olarak belirlenmiştir. Eşzamanlı olarak ilk 21 gün 50±1°C'de ön ısıtmaya tabi tutulan ikinci numune grubu için 28, 90, 180 ve 400 günlük dayanım değerleri belirlenmiştir. Üçüncü bir kürleme etkisini gözlemlemek üzere, her bir seri grubundan alınan örnekler 400 gün boyunca sodyum sülfat çözeltisinde saklanmıştır. Bu numunelerden 90, 180 ve 400. günde dayanım değerleri alınarak sülfat etkisi altındaki uzun dönemli dayanım davranışı takip edilmiştir.

Farklı katkı ilavesi ve ön ısıtma bazlı kürlemenin KAC'ın hidratasyon reaksiyonları ve gözenek yapısı gelişimi üzerindeki etkilerini incelemek üzere XRD, DTA-TG, SEM-EDS ve civa porozimetre analizlerine başvurulmuştur. Bu analizler kapsamında

seçilen numunelerin 28. ve 400. günlerinde hazırlanan setleri üzerinde mikroyapı incelemeleri yapılmıştır. Seçilen numuneler: Katkısız KAC kontrol harcı seti; kararlı stratlingite fazı oluşumunu destekleyen, dayanım gelişimine katkısı ve literatür tavsiyelerinden baz alınarak %16 mikrosilis katkısı ikame edilmiş KAC'lı harç seti (Fentiman vd., 2014); uzun vadeli dayanım gelişimindeki üst düzey performansı nedeniyle %50 anhidrit alçı katkısı ilave edilmiş KAC'lı harç seti olmuştur. KAC ve PC katkılı çimento harcı numunelerinin mikroyapısı, kontrol harcına kıyasla işlenebilirlik sorunlarına neden olması ve hem erken yaş hem de uzun vadeli dayanım değerlerini düşürmesi, KAC'ın kendine ait fark yaratan özelliklerinden uzaklaşılması nedeniyle kısıtlı bütçeli mikroyapı incelemesinde tercih edilmemiştir.

4.5 Taze ve Sertleşmiş Hal Deneyleri

4.5.1 Taze Hal Deneyleri

4.5.1.1 Yayılma Deneyi

Katkısız harç, %8 ve %16 SiO₂ katkılı, %30 ve %50 CaSO₄ katkılı, %20 ve %50 Portland çimentosu katkılı olmak üzere 7 tip farklı harç numunesinin yayılma çapı belirlenmiştir. Çimento harçlarının karışım işlemi yapıldıktan sonra, harçların akıcılığı ve işlenebilirliğini analiz etmek amacıyla TS EN 1015-3 Standartı'na uygun olarak yayılma tablası deneyi yapılmıştır.

Deneyler, 300 mm çaplı sarsma tablasının üzerine yüksekliği 60 mm, taban çapı 100 mm ve üst çapı 70 mm olan kesik koni şeklindeki kalıba konularak yapılmıştır. Harçlar, 30-45 saniye aralığında bekletildikten sonra, tablanın koni şeklindeki kalıbına iki kademeli olmak üzere yerleştirilmiştir. Kalıbın üst kısmı düzeltildikten sonra numuneyi sarsmadan kalıp yukarı doğru çekilmiş ve manuel kol saniyede bir devir yapacak şekilde 15 kez düşürülerek harç yayılma davranışına maruz bırakılmıştır. Harcın kalıp içerisindeki ilk çap değeri 100 mm olup, 15 kez düşürme uygulaması

sonrası oluşan yayılma çapı değeri bir kumpas yardımı ile iki dik doğrultuda ölçülüp ortalaması alınarak belirlenmiştir.

4.5.1.2 Kıvam Deneyi

Kıvam, betonun su içeriği hakkında bilgi edinmeyi, betonun ne ölçüde ıslak veya kuru olduğu hakkında bilgi edinmeyi sağlamaktadır. Kıvamı akıcı olan bir taze beton, yoğun kıvama sahip bir betona göre daha rahat karıştırılabilmekte, pompalanabilmekte ve daha rahat yerleştirilebilmektedir. Fakat, beton kıvamının çok akıcı olması, her zaman betonun işlenebilirliğinin yeterli olduğu anlamına gelmemektedir. Zira aşırı derecede sulu bir beton karışımının kalıplara yerleştirilmesi ve sıkıştırılması sırasında betondaki çimento harcı ile iri agregalar arasında kolayca ayrışma gösterebilme ve bu tür betonların nihai performansı istenilen düzeyin altında kalabilmektedir.

Katkısız ve katkılı harçlarının kıvamını belirlemek için TS EN 196-3 standardına uygun Vikat sondası kullanılmıştır (Şekil 4.3). Sonda etkili uzunluğu 50 ± 1 mm ve çapı $10,00 \pm 0,05$ mm olan dik silindir şeklinde bir metalden yapılmıştır. Hareketli parçaların toplam kütlesi 300 ± 1 gramdır. Sondanın ucu, Vikat halkasının ortasında çimento harcının üst yüzeyine temas edecek kadar indirilir ve sonrasında serbest bırakılır. Sonda, kendi ağırlığı ile çimento harcının içine girer ve sondanın alt yüzü ile taban plakası arasındaki mesafeyi veren değer kaydedilir. Kullanılan çimento harcında sonda, 30 saniye içerisinde cam levhaya 5-7 mm kalıncaya kadar iniyorsa kullanılan su miktarı yeterlidir ve çimento hamuru normal kıvamdadır. Sonda 7 mm'nin üzerinde kalıyorsa su miktarı yetersizdir. Eğer sonda 5 mm'den daha aşağıya iniyorsa kullanılan su miktarının fazla olduğu kabul edilmektedir (Avcıoğlu, 2012).



Şekil 4.3 Kıvam analizi deneyi

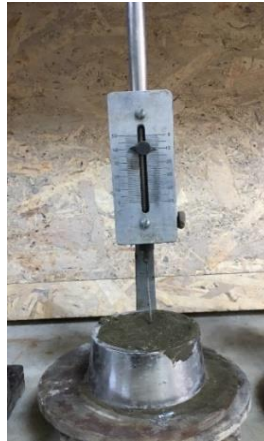
Tasarımı belirlenmiş harçların karıştırma işlemi bittikten sonra taban plakası üzerindeki Vikat kalıbına fazla miktarda sıkıştırma veya vibrasyon işlemi yapmadan yerleştirilmiştir. Harçların kıvam tayinleri analiz edilirken, Vikat aletinin sondası serbest bırakıldığı andan itibaren 30 saniye içerisinde yüksekliği 36 mm olan harcın içerisine batma seviyesi ölçülerek kıvam değerleri tespit edilmiştir. Kıvam değerlerine bağlı olarak mevcut kıvam durumu Tablo 4.4’de özetlenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan kıvam deneyinin amacı, harcın sahip olması gereken su miktarını belirlemekten ziyade, sabit S/Ç oranında kurulan ikili sistemlerde eklenen katkıların kalsiyum alüminat çimentolu harçların kıvamında meydana getirdiği değişimleri analiz etmeye dayanmaktadır.

Tablo 4.4 Vicat Aleti ile Kıvam Değerleri

| Kıvam | Vikat sonda okuma değeri (mm) |
|----------------|--------------------------------------|
| Akıcı Kıvam | 0-3 |
| Normal Kıvam | 3-7 |
| Koyu Kıvam | 7-10 |
| Çok Koyu Kıvam | 10’dan büyük |

4.5.1.3 Priz Süresi Tayini

Priz süresi belirleme deneyi, laboratuvar ortamında TS EN 196-3 standardına göre, priz başlangıç ve bitiş sürelerini tespit etmek için yapılmaktadır. Priz süresi, Vikat iğnesinin normal kıvamdaki çimento harcı içinde belirlenmiş bir derinliğe kadar girmesini takip etme suretiyle analiz edilmiştir. Vikat iğnesi, harç ile temas edene kadar yavaşça indirilerek hareketli parçaların hızla inmesini önleme amacıyla bu durumda 1-2 saniye tutulur. Sonrasında hareketli parçalar birden bırakılarak iğnenin düşey olarak harcın içine girmesi sağlanır. İğnenin harca batması tamamlandıktan sonra veya iğnenin serbest bırakılmasından 30 saniye sonra (hangisi daha önce olursa) göstergede okuma yapılır. Sıfır olarak kabul edilen başlangıç zamanından itibaren iğne ile taban plakası arasındaki mesafe 4 ± 1 mm oluncaya kadar geçen süre en yakın 5 dakikaya yuvarlatılarak priz başlangıç süresi olarak kaydedilmektedir. İğnenin batırılma işlemi numunelerin harç olmasından ve iğnenin agregaya denk gelme riskine karşı farklı noktalardan batırma işlemi tekrarlanarak batma derinliği teyit edilmiştir. Yaklaşık her 10 dakikada bir iğneyi batırma işlemi tekrarlanmıştır. Literatürde iğnenin ilk 0,05 mm kadar batmaya başladığı an ile sıfır olarak kabul edilen zaman (Avcıoğlu, 2012) en yakın 15 dakikaya yuvarlatılarak priz sonu süresi olarak kaydedilmektedir. Çalışma kapsamında priz sonu süresi gözle görülebilir sınırlar dahilinde olmak üzere 1-2 mm olarak kabul edilmiştir. Priz başlangıcı ile priz sonu şartlarının sağlandığı dakikalar en yakın dakikalara yuvarlanmadan mevcut dakikası baz alınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Uygulanan priz süresi tayini işlemi Şekil 4.4’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Vikat iğnesi ile priz süresi tayini

4.5.1.4 Reolojik Parametrelerin Ölçümü

Kalsiyum alüminat çimentosu harçlarının reolojik özellikleri bilyalı bir rotasyonel reometre yardımıyla belirlenmiştir. Reometreler kayma gerilmesi ile deformasyon hızı arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılır.

Statik eşik kayma gerilmesi, akışı başlatmak için gerekli olan minimum kayma gerilmesi olup, sabit ve çok düşük deformasyon hızlarında zamana bağlı kayma gerilmesi değerinin ölçülmesiyle bulunur. Genellikle dinamik kayma gerilmesinden daha yüksek değerdedir. Dinamik kayma gerilmesinden daha yüksek olmasının nedeni, statik kayma gerilmesinin bozulmamış, iyi bağlanmış bir mikro yapıya karşılık gelmesinden kaynaklanmaktadır. Dinamik kayma gerilmesi ise, parçalanmış bir mikro yapıya karşılık gelmekte olup; tiksotropik yapı bozulduktan sonra akışı korumak için gerekli olan minimum kayma gerilmesi olarak tanımlanmaktadır ve akma eğrisi yardımıyla bulunabilir. Bir akışkanın ilk etapta hareket etmesini sağlamak için ne kadar zorlamak gerektiği irdeleniliyor ise statik kayma gerilmesi, sıvının kayma sonrası akışını nasıl durdurduğu üzerine çalışılıyor ise dinamik kayma gerilmesi etkindir (Alpaslan ve Tosun-Felekoğlu, 2019).

Viskozite, malzemenin akışa karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Durgun haldeki bir akışkana kayma gerilmesi uygulandığında akışkan deformasyona uğrar. Moleküler etkileşim ve moleküler momentum akışkanların viskozitesinde iki önemli etkindir. Viskozite–deformasyon hızı grafiklerinde belli bir deformasyon hızından sonra viskozite değerlerinin büyük ölçüde sabitlendiği gözlenmiştir

Akışkanlar, Newtonian ve Newtonian olmayan akışkanlar olmak üzere iki bölüme ayrılır. Newtonian akışkan, uygulanan kayma gerilmesi ile oluşan deformasyon hızı (kayma hızı) arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu akışkan türüdür. Belirli bir sıcaklıkta sabit viskoziteleri vardır. Newtonian olmayan akışkan ise, uygulanan kayma gerilmesi ile kayma hızının doğrusal olarak değişmediği akışkan türüdür. Bu tür akışkanlarda viskozite hız gradyanından bağımsız değildir ve sabit sıcaklıkta bile değişkenlik viskozite gösterirler. Newtonian olmayan akışkanlar iki kategoriye ayrılırlar. Bunlar

zamana bağılı olmayan Newtonian olmayan akışkanlar (Kayma kalınlaşması, Kayma yumuşaması) ve zamana bağılı Newtonian olmayan akışkanlar (Tiksotropik, Reopektik) olarak sınıflandırılabilir. Eğer akışkanın harekete geçmesi için belli bir kayma direncinin üzerinde gerilme uygulanması gerekiyorsa bu tür sıvı davranışı Bingham modeli ile açıklanır. Bingham modelindeki eşik kayma gerilmesi sonrasında akış Newtonian veya non-Newtonian olabilir. Akışkan özellikli beton harç gibi taneli yapılı malzemeler Bingham sıvısı olarak adlandırılabilir. Eğer akış sonrası non-Newtonian davranış gözleniyorsa Hershel Bulkley modeli de reolojik açıdan sıvıyı karakterize etmede kullanılabilir.

Kayma gerilmesi ile deformasyon hızı arasındaki ilişki, grafik olarak bir akış eğrisinde gösterilmiş olup bu verilerin modellenmesinde Herschel Bulkley bağıntısı kullanılmıştır. Bu bağıntı belirgin bir eşik kayma gerilmesine sahip olan ve sonrasında kayma yumuşaması veya kayma sertleşmesi gösteren harçlar için Bingham modeline göre daha uyumludur. Herschel Bulkley modeli Denklem (4.1) ile tanımlanmaktadır:

$$\tau = \tau_0 + b * \dot{\gamma}^p \quad (4.1)$$

τ : herhangi bir kayma oranındaki kayma gerilmesi (Pa) (y-ekseni değişkeni),

τ_0 : eşik kayma gerilmesi (Pa),

$\dot{\gamma}$: deformasyon hızı (1/s) (x-ekseni değişkeni),

b: model katsayısı

p: dayanım katsayısı

Kıvam indeksi (b) ve dayanım katsayısı (p) değerleri de deformasyon hızı değişiminden önemli ölçüde etkilenir (Keskinates ve Felekoğlu, 2018) Eşik kayma gerilmesi, sıfır deformasyon hızında model denkleminin değeridir ve eğrinin y eksenindeki kesişme noktası olarak tanımlanabilir. Dayanım katsayısı (p), kayma hızının bir fonksiyonu olarak viskozite değişimi ile ilişkilendirilmektedir (De Larrard, Ferraris ve Sedran, 1998). Herschel Bulkley modeline göre;

$\tau_0 = 0$ & $p = 1 \Rightarrow$ Newtonian davranış

$\tau_0 = 0$ & $p < 1 \Rightarrow$ Sözdde plastik davranışı (Kayma yumuşaması)

$\tau_0 = 0$ & $p > 1 \Rightarrow$ Dilatant davranış (Kayma kalınlaşması)

$\tau_0 > 0$ & $p = 1 \Rightarrow$ Bingham plastik davranışı

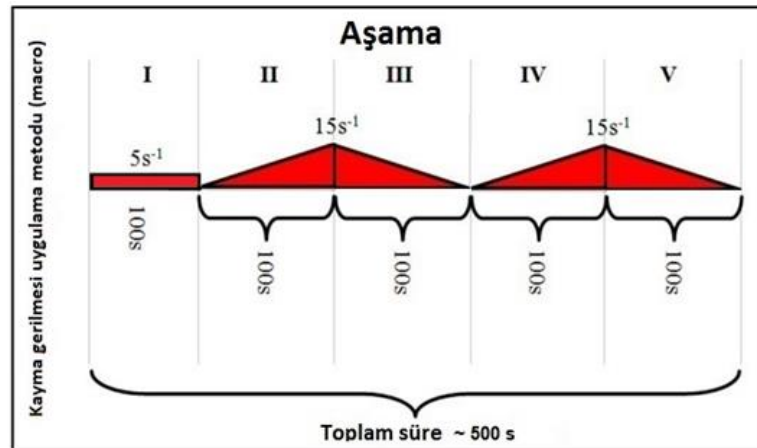
Bingham modeline uyan malzemelerde viskozite sabit olup, plastik viskozite olarak adlandırılmaktadır. Herschel–Bulkley modelinde ise viskozite deformasyon hızının bir fonksiyonu olarak değiştiği için tek bir viskozite değeri söz konusu değildir. Ancak yüksek deformasyon hızı değerlerinde viskozite değişimi ihmal edilecek kadar azaldığı için viskozite eğrisi büyük ölçüde yatay hale gelir (Gödek, Tosun Felekoğlu, Keskinates ve Felekoğlu, 2017). Yüksek deformasyon hızı değerindeki anlık viskozite nihai viskozite olarak adlandırılabilir. Bu çalışmada, en yüksek deformasyon hızına ($15s^{-1}$) karşılık gelen anlık viskozite değerleri eğriden okunmuş ve her harç için nihai viskozite (η) olarak tanımlanmıştır.

Her seri için S/Ç oranı 0,5'te sabit tutularak harç karışımları hazırlanmış ve bilyalı rotasyonel reometrenin haznesine 400 cm^3 taze harç yerleştirilmiştir. Anton Paar PHysica MCR51 BMS reometresi yardımıyla harcın eşik kayma gerilmesi ve belirli bir deformasyon hızındaki viskozite değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.5). Reometrenin bağlı olduğu bilgisayardaki Rheoplus programı ile çalışan bu sistemde silindirik bir kap içinde 8 mm çaplı bilya tipi bir uç döndürülmektedir. Reometre ham veriler olarak, dönme hızı ve moment değerlerini ölçmektedir. Kapın içinde dönen başlığın dönme hızı Rheoplus yazılımı yardımı ile kayma hızına, ölçülen moment değeri ise kayma gerilmesine dönüştürülür. Karışımların, eşik kayma gerilmesi, viskozite, tiksotropi, psödoplastik ve dilatant davranış gibi reolojik özelliklerini belirlemek için Rheoplus yazılımı ile kayma gerilmesi - kayma hızı, anlık viskozite-kayma hızı, kayma gerilmesi - zaman, viskozite - zaman grafikleri çizilebilmektedir (Alpaslan ve Tosun-Felekoğlu, 2019).



Şekil 4.5 Anton Paar Physica MCR51 BMS reometre cihazı

Akma eğrisi, kayma gerilmesi ve deformasyon hızı arasındaki ilişkiyi temsil eder. Akma eğrileri, deformasyon hızı kontrollü ölçüm sistemi kullanılarak kayma gerilmesi – kayma oranı bağıntısı ile Rheoplus programında yazılan 5 aşamalı “akma protokolü” kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 4.6) (Keskinates, 2022). Literatürde yapılan çalışmalar incelendikten sonra, deneylere uygun bir akma protokolü oluşturulmuş ve deformasyon hızı 0’ dan 15s^{-1} ‘e kademeli olarak artırılıp azaltılarak buna bağlı çıkış ve iniş akma eğrileri elde edilmiştir. Akma eğrilerinde, taze harçların başlangıç ölçümlerinde oluşabilecek değişkenliği azaltmak üzere (Westerholm, Lagerblad ve Forssberg, 2007), belirli devirden sonra akış ölçümlerinin stabil hale gelmesinden dolayı son aşamadaki (5. Bölüm) verilerin kullanımı tercih edilmiştir.



Şekil 4.6 Deneylerde kullanılan akma protokolü (Keskinates, 2022)

Harçlarının reolojik özelliklerini incelemek adına grafiklerde, y ekseninde kayma gerilmesi (Pa) veya anlık viskozite (Pa.s), x ekseninde deformasyon hızı (1/s) değerleri yer almaktadır. Grafiklerde semboller ile gösterilen noktalar viskozite değerlerini ve kayma gerilmesi ham verilerini gösterirken, bu noktalar üzerinden geçen eğriler Herschel Bulkley modelini göstermektedir.

4.5.2 Sertleşmiş Hal Deneyleri

4.5.2.1 Eğilme ve Basınç Deneyleri

Deneyler 40x40x160 mm³ boyutlu prizma örnekler üzerinde eğilme ve eğilme sonrası basınç deneyi olmak üzere numunelerin 1, 3, 7, 28, 90, 180 ve 400. günlerinde yapılmıştır. Veriler, eğilme deneyi için 3 ve basınç deneyi için 6 numune sonucunun ortalaması alınarak belirlenmiştir. Grafiklere standart sapma kadar çubuk uzantısı eklenmiştir. Eğilme dayanımının tespiti Şekil 4.7’de görüldüğü üzere 3 noktadan yüklemeli deney mesnet açıklığı 100 mm olacak şekilde yapılmıştır. Yükleme hızı 5 mm/dk olacak şekilde yapılmıştır. Kırılma yükü değerleri ile denklem (4.2)’ye göre eğilme dayanımı hesaplanmıştır.

$$\sigma = M/W = [(P*L)/4] / [(b*h^2)/6] \quad (4.2)$$

σ : Eğilme dayanımı (kgf/cm²)

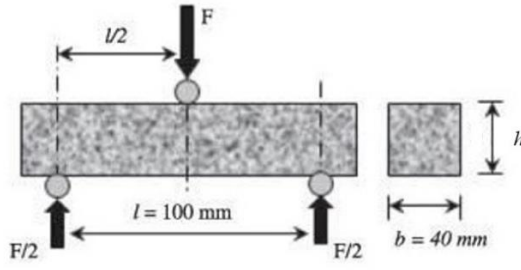
M : Maksimum moment (kgf.cm)

W : Mukavemet momenti (cm³)

P : Kırılma yükü (kgf)

b : Örnek genişliği (cm)

h : Örnek yüksekliği (cm)



Şekil 4.7 Üç nokta eğilme deneyi

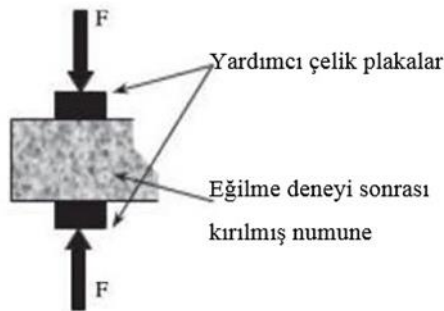
Eğilme deneyi sonucu iki parçaya ayrılan örnekler Şekil 4.8’de görülen aparat içerisinde yerleştirilerek 40x40 mm²’lik bir yüzey alanında 244,73 kgf/sn yükleme hızında basınç deneyleri uygulanmıştır. Basınç gerilmesi ise aşağıdaki denklem (4.3) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma = P / A \quad (4.3)$$

σ : Basınç dayanımı (MPa)

P : Uygulanan yük (kgf)

A : Alan (cm²)



Şekil 4.8 Eğilme sonrası basınç deneyi

4.5.2.2. Aşınma Deneyleri

Çalışma kapsamındaki karışımlardan 70x70x70 mm³ boyutlarında oluşturulan küp prizmatik numuneler, dökümden 28 gün sonra aşınma deneyine tabi tutulmuştur. Yüzeysel aşınma deneyi için Böhme yüzeysel aşınma cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.9). Bu yöntem doğal taşların aşındırılması için tavsiye edilse de, ASTM C779'a alternatif olarak beton yüzeylerin aşınma direncini bulmak için de uygulanabilmektedir (ASTM C779, 2000). Birçok araştırmacı bu yöntemi kullanmış ve güvenilir sonuçlar elde etmiştir (Arslan, 2001; Felekoğlu, Türkel ve Altuntaş, 2007). TS EN 14157'ye (2017) uygun olarak aşınma sistemi, 750 mm çapında ve 30±1 devir/dakika dönüş hızına sahip çelik bir diske, bir sayıcıya ve numunelere 300±3 N uygulayabilen bir manivelaya sahiptir. Test prosedüründe disk üzerine 20±0.5 g aşındırma tozu (korindon-kristal Al₂O₃) yayılmış, numuneler yerleştirilmiş, numuneye ve diske yük uygulanmıştır. Numuneye her biri 22 dönüşten meydana gelen 16 çevrim uygulanmıştır. Her çevrim işleminden sonra disk ve temas alanı temizlenmiştir. Numune sırası ile 90° döndürülerek şeride yeni aşındırıcı toz bırakılmıştır. Deney sonucunda aşınan numunenin hacmindeki azalma ΔV olarak aşağıda verilen denklem (4.4)'ten hesaplanmıştır.

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho_r} \quad (4.4)$$

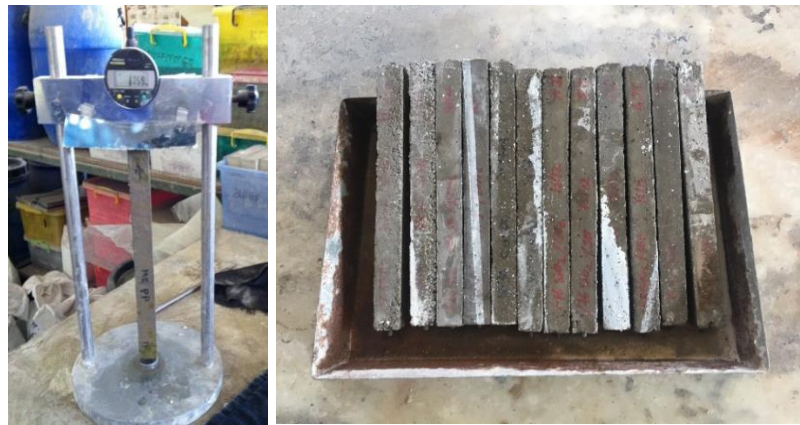
Bu formülde, ΔV = 16 çevrimden sonra görülen hacim kaybı (mm³), Δm = 16 çevrimden sonra meydana gelen kütle kaybı (g), ρ_r = Numunenin yoğunluğu, çok katlı numunelerde aşınmaya maruz tabakanın yoğunluğunu (g/mm³) ifade etmektedir.



Şekil 4.9 Dorry aygıtında aşınma deneyi uygulanması

4.5.2.3 Boy Değişimi Analizleri

Boy değişimi ölçümleri için her katkı tipi için seçilen ikişer adet $25 \times 25 \times 285 \text{ mm}^3$ ölçülerinde metal pimlere sahip prizmatik numuneler hazırlanmıştır. Sözü edilen numunelerin sülfat çözeltisine giriş öncesi boyları bir komparatör yardımıyla ölçülmüştür. 50 g/lt yoğunluğunda hazırlanan Na_2SO_4 çözeltisinde 400 günlük bekleme süresince ilk dönemlerde haftalık periyotlarda ve 3. aydan sonra aylık periyotta ölçüm alınmıştır. Komparatör 0,001 mm hassasiyetinde olup Mitutoyo markadır (Şekil 4.10). Boy değişimlerinin hesaplanmasında $(\Delta L/L_0) * 100$ formülü kullanılmıştır.



Şekil 4.10 Sülfat çözeltisindeki numunelerin boy değişimi ölçümü

4.6 Mikroyapı ile İlgili Çalışmalar

Literatürde mikroyapı ile ilgili kalsiyum alüminat çimentolu karışımlara ait yapılan çalışmalar kapsamında gözlemlenme potansiyeli olan ürünlere bağlı olarak farklı analiz yöntemleri kullanılmıştır. Kullanılan katkı tiplerine bağlı ortaya çıkabilecek ürünleri inceleyebilmek adına bu çalışma kapsamında Tablo 4.5’de yer alan analiz yöntemlerinin kullanılması planlanmıştır.

Tablo 4.5 Mikroyapı teknik ve analiz yöntemleri

| | Teknikler | Mikro analiz amaçları |
|-------------------------|-------------------------------------|---|
| Mikroskopi | Taramalı elektron mikroskobu | Kullanılan malzeme tipinin, beton kalitesinin ve hasara yol açan ikincil proseslerin görsel olarak belirlenmesi |
| Katı faz analizi | X ışını difraksiyon (XRD) | Kristal fazların analizi, amorf yapıların oluşturacağı kambur formunun analizi |
| | X ışını spektral mikro analiz (EDS) | Tüm katı fazların element kompozisyonu ve model analizi |
| | Termal analiz (DTA-TG) | Malzemenin giderek artan sıcaklıklarda gösterdiği bozulma üzerinden (bağıl ısı farklılığı ve kütle kaybı esaslı) faz tayini |
| Boşluk analizi | Civa porozimetresi (MIP) | Malzemenin kapiler ve kapiler altı boşluk dağılımının ve boşluk oranının belirlenmesi |

Mikroyapı incelemelerinde referans olmak üzere katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harç numune; mikrosilis katkılı seriden, hidrasyon sonucu oluşan stratlingite fazının daha yoğun oluşma ihtimali nedeniyle %16 SiO₂ katkılı numune; anhidrit alçı katkılı seriden numune olarak taze hal deneylerinde elde edilen sonuçlar ve etrenjit oluşum yoğunluğu dikkate alınarak %50 CaSO₄ katkılı numune seçilmiştir. Katkısız harç, %16 SiO₂ katkılı ve %50 CaSO₄ katkılı olmak üzere 3 tip harç numunesi için; iki ayrı kür koşulu altında (sürekli olarak 20±5°C (%60±20 BN) ve ilk 21 gün

50°C sonraki günler 20±5°C (%60±20 BN)) tutulmak üzere 28 günlük ve 400 günlük numunelerin üzerinde olmak üzere her seriden 4 grup olmak üzere, 3 seri için toplam 12 adet numune üzerinden analiz yapılmıştır.

Mikroyapı analizi yapılacak örnekler için literatür araştırmalarına bağlı olarak, katkısız kalsiyum alüminat çimentolu numunelerin hidrate olmamış ürünleri; CA, C₂AS, C₁₂A₇, C₂S, CA₂, Al₂O₃ fazları ile hidrate olmuş ürünler olarak ise; CAH₁₀ (5°-20°C sıcaklıkta), C₂AH₈ (20°C sıcaklıkta), C₃AH₆ (40°C sıcaklıkta) ve AH₃ (40°C sıcaklıkta) fazlarının görülme olasılığı değerlendirilmiştir (Antonoviča vd., 2013). %16 SiO₂ katkılı numuneler için; 40°C'ye kadar oluşması beklenen ana hidrasyon ürünü stratlingite fazı olması ile birlikte, sıcaklığın artması ile C₃AH₆ fazı görülebilmektedir (Santacruz vd., 2016). %50 CaSO₄ katkılı numuneler için oluşan ana hidrasyon ürünlerinde ağırlıklı olarak etrenjitin varlığı başta olmak üzere, sıcaklık ve zaman faktörüne bağlı olarak AH₃ ve monosülfat fazlarının oluşumu gözlemlenebilmesi muhtemeldir (Son vd., 2019). Genel olarak eklenen katkı türü ve kür koşullarına bağlı olarak farklı fazların meydana gelmesi öngörülmekte olup, meydana gelecek fazların tespiti, analizi ve boşluk yapısında meydana getirdiği değişkenlikleri tespit etmek üzere mikroyapı incelemelerine başvurulmuştur.

4.6.1 XRD Analizi

X-ışınları toz kırınım yöntemi, malzemenin yapısını irdelemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle nitel analiz sonucu örneği oluşturan bileşikler formülleri ile birlikte tespit edilebilir. Bir malzemeyi kendisini oluşturan elementler cinsinden değil, örnek içinde gerçekte bulunduğu biçimde açıklayabilmesi, bu analizi diğer kimyasal yöntemlere kıyasla üstün kılmaktadır.

X-ışınları toz kırınım yöntemi, bilinmeyen toz desenin analizinde gözlenen piklere karşı gelen kristal sistemini bulmaya dayanmaktadır. İndisleme işleminde kırınım desenine ait düzlemler arası uzaklık (d), yansıma açısı (2θ) ve şiddet (I) bilgileri veri olarak kullanılır. X-ışınları toz kırınım yöntemine, bir malzemenin içerdiği bileşik veya elementlerin tayini, inorganik polimerler, faz diyagramlarının ve faz

dönüşümlerinin araştırılması, bazı kristali veya amorf kompleks bileşiklerin incelenmesi gibi birçok konuda başvurulabilmektedir.

Çalışma kapsamında seçilmiş olan katkısız, %16 SiO₂ katkılı, %50 CaSO₄ katkılı harç numuneler, toz haline getirilmiştir. Seçilen numunelerin içerisindeki oranlarını tespit etmek amacıyla ek olarak saf kalsiyum alüminat çimentosu ve kalker kökenli agreganın da XRD analizleri yapılmıştır. Numunelerin XRD çekimleri Rigakudifraktometre ile Cu K tüple, 2θ açısı altında 5°-50° arasında, 0,02°/dakika ganyometre hızında yapılmış ve sonuçlar sayısal olarak bir dosyaya kaydedilerek grafikleştirilmiştir. Şekil 4.11'de deneylerin yapıldığı X-ışınları toz kırınım difraktometre cihazı ve analizi yapılacak toz halindeki katkısız ve katkılı harç numuneleri görülmektedir.



Şekil 4.11 Thermo Scientific ARL K-Alpha XRD cihazı ve analiz edilen numuneler

4.6.2 DTA-TG Analizi

Termal analizler, bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılarak sıcaklığı artırılırken, o maddeye ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesini içeren tekniklerin tümüdür. Bu analizler mineraller, metaller ve alaşımlar gibi ürünlerin kalite ve kontrol araştırması çalışmalarında kullanılmaktadır.

Diferansiyel termal analiz (DTA); numune ve referans numuneye kontrollü biçimde aynı sıcaklık uygulanırken, numune ile referans numune arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Numune ve referans numune arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir. Numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından çıkartılır. Bu fark artan sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Burada görülen pikler endotermik ya da ekzotermiktir piklerdir. Endotermik reaksiyonlar; su kaybetme, gaz atmosferinde indirgenme ve bozunma reaksiyonlarıdır. Ekzotermik reaksiyonlar ise; polimerleşme, katalitik reaksiyonlar, hava veya O₂ atmosferinde yükseltgenme reaksiyonlarıdır. DTA analizi erime, kaynama, parçalanma noktalarını tayin ederek, ayrıca kristallenme ve faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir.

Termogravimetrik analiz (TGA); Numuneye kontrollü biçimde sıcaklık uygulanırken artan sıcaklığa bağlı olarak kütlede meydana gelen değişimin zamanın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. TG analizi malzemelerin ısıya dayanıklılığı ile ilgili bilgi vermekte olup, bir maddenin dehidrasyonu veya bozunması sonucu eksilen fiziksel ve kimyasal su ile çıkan gazlar dolayısıyla oluşan ağırlık değişimlerini zamana veya sıcaklığa bağlı olarak gözlemlenmesini sağlar (Kutbay, 2008). Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir.

DTA-TGA cihazı çeşitli malzemelerin erime, camsı geçiş sıcaklığı, süblimleşme sıcaklıkları, kütle kaybı/kazancı, faz değişimi ve oksitlenme gibi özellikleri belirlenmesinde kullanılmaktadır. DTA yönteminde, test edilecek malzeme ile referans malzeme kapalı bir yerde ısıtılarak her ikisi arasındaki sıcaklık farkı kaydedilmektedir. Analizler, numunelerin yükseltgenmesini engellemek amacıyla azot ortamında gerçekleştirilmektedir. Örnek belirlenen bir sıcaklık programına göre ısıtılır ve ısıtma süresince örneğin ağırlığı sürekli olarak kaydedilir. Atmosfer ortamı, ısıtma hızı, örnek boyutu, termal iletkenlik analiz sonucunu etkileyen faktörlerdir (Santacruz vd., 2016).

Tez çalışması kapsamında analizler, Perkin Elmer STA 6000 markalı cihaz ile gerçekleştirilmiş olup; katkısız, %16 SiO₂ katkılı, %50 CaSO₄ katkılı serilerden 3x3 mm boyutlarında harç numuneleri hazırlanarak yapılmıştır (Şekil 4.12). Analiz; 500°C sıcaklığa kadar, 10 derece/dakika artış hızıyla, azot ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12 Perkin Elmer STA 6000 markalı analiz cihazı

4.6.3 SEM-EDS Analizi

SEM görüntüsü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların, yüksek vakum ortamında, numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda oluşan ürünlerin uygun algılayıcılarda toplanarak ekrana aktarılması ile elde edilmektedir. İkincil elektronlar sayesinde de numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsü elde edilmektedir. SEM analizi ile malzemelerin yüzey analizi ve morfolojisi hakkında bilgi edinilmesi hedeflenmiştir.

SEM analizi kapsamında seçilmiş serilerin her birinden boyutları 1x1 cm'i geçmeyecek şekilde parça numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler vakum altında altın kaplama işlemi uygulanarak analiz şartlarına uygun hale getirilmiştir. Thermo Scientific Apreo S marka cihaz ile x20.0 k kadar büyütme oranı uygulanarak analizler yapılmıştır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Thermo Scientific Apreo S marka SEM cihazı ve analiz edilen numuneler

SEM analizi esnasında numunelerin matrisinde görüntülenen fazların yapısını irdelemek ve saptamak adına noktasal analizler gerçekleştirilmiştir. EDS analizi ile matristeki fazların atomik oranlarına ve morfolojik görüntülerine bağlı olarak eşleştirilip tespit edilmesi hedeflenmiştir.

4.6.4 Civa Porozimetre Analizi

Betonun gözenekliliği, dayanımı ve dayanıklılığı birçok faktöre bağlı değişebilmektedir. Porozite (gözeneklilik), betonun uzun dönemli dayanımını etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Hidrate çimento harcı, birbiri ile bağlantıya sahip nanometre boyutundan mikrometre boyutuna kadar geniş aralıkta çok boşluklu bir yapıya sahiptir. Gözenek boyutları nm ile μm arasında değişen çimento esaslı kompozitlerin gözenek yapısı, mekanik ve dayanıklılık özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır (Baradan vd., 2002; Oltulu ve Şahin, 2014; Zhang, 1998). Geçirgenliği önemli ölçüde etkileyen gözenek yapısı; S/Ç oranı, gözenek hacmi, gözenek boyutu dağılımı, kılcal gözeneklerin ara bağlantıları ve agrega-çimento ara yüzey bölgesi gibi birçok faktöre bağlıdır (Atahan, Oktar ve Taşdemir, 2009; Baradan vd., 2002). Düşük geçirgenliğe sahip malzemelerin kimyasal etkileşimlere karşı yüksek direnç göstermektedir (Abell A.B. ve diğer., 1999). Yapılan çalışmalarda, çimentolu sistemlerdeki boşluk yapısı ile ilgili bilgi edinebilmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında en yaygın kullanılanı civa porozimetresi (MIP) ve gaz adsorpsiyonu (BET) yöntemleri olduğu; civa porozimetre yönteminin kılcal ve

kapiler gözenek yapısı için daha iyi sonuçlar verdiğini, BET analizinin ise mezo ve mikro gözeneklerin yanı sıra jel gözeneklerinin tespitinde daha faydalı olabileceği görüşü bildirilmiştir (Oltulu ve Şahin, 2014). Moon, Kim ve Choi (2006); 1–3 nm, 3–30 µm ve 30–1 mm arasındaki gözenek dağılımlarının sırasıyla BET, MIP ve SEM ile yöntemleri ile belirlenebileceğini iddia etmektedir. Tez çalışması kapsamında üretilen harçların ölçülen porozite ölçümleri ile boşluk yapısı arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi amacı ile civalı porozimetre deney yöntemine başvurulmuştur. Civa porozimetre deneyi gözenekli yapıya sahip katıların, boşluk yüzey alanlarını, boşluk hacimlerini, gözenek boyutu ve dağılımlarını belirlemede kullanılmaktadır. Civa porozimetre deneyi ile yapılan çeşitli çalışmalarda, geçirimsizlik-basınç dayanımı ve klor difüzyonu-porozite gibi ilişkiler ile sertleşmiş betonda boşluk boyut dağılımı ve toplam porozite miktarları araştırılmıştır. Deney yönteminin esası, civanın yüzey gerilimine bağlı, her basınç uygulaması ile girilebilen boşlukların boyutlarına bağlı olarak, cihazın haznesinde azalan civa miktarı saptanması ile toplam boşluk oranı ve boşluk dağılımının bulunmasına dayanmaktadır.

Civalı porozimetreler, tepkimeye girmeyen, ıslatımsız bir sıvının yeterli basınç uygulanmadıkça küçük gözeneklere giremeyeceği fiziksel prensibine göre çalışmaktadır (Tekin, Bolat, Çullu ve Subaşı, 2011). Uygulanan basınç ile gözenek çapı arasındaki ilişki Washburn denklemi ile elde edilmektedir (Denklem 4.5) (Wang, Sun, Zhang ve Wang, 2019).

$$D=(-4\gamma \cos\theta)/P \quad (4.5)$$

Burada P uygulanan basınç, D gözenek çapı, γ civanın yüzey gerilimi (480 dyn/cm) ve θ civa ile gözenek duvarı arasındaki kontak açısıdır (genellikle 140°). Civa intrüzyon verilerinden gözenek boyutu/hacim dağılımlarının oluşturulmasında yararlanır. Porozimetre, düşük basınç (50 psi'a kadar) ve yüksek basınç (55000 psi'a kadar) olmak üzere iki örnek haznesine sahiptir. Bu analiz ile birlikte 0,002 ile 200 mikrometre arasındaki gözenek çapları ölçülebilmektedir (Hearn, Hooton ve Nokken., 2006). Bu teknikte, civa çimento esaslı malzemelerde çok dar boşluklardan geçilerek büyük boşluklara ulaşılabilir. Civa porozimetre analizinin açıklanan şekilde ancak

sınırlı bir aralıktaki boşluk dağılımının tespit edilebilmesi (Boel ve Schutter, 2006) ve yüksek basınç yöntemi ile civa penetrasyonu yapıldığı zaman zayıf iç yapıya sahip harçlarda iç yapıya ve boşluk yapısına zarar verebilme ihtimali (Cook ve Hover, 1999; Rigby, Fletcher ve Riley, 2004) gibi birtakım riskleri vardır. İç yapıda zorlama ile meydana bu hasar düşük dayanımlı örneklerde sonuçlardaki hata payını arttırabilmektedir.

Tez çalışması kapsamında civa porozimetre analizine kalsiyum alüminat çimentolu harçlarına katkı ilavesinin ve ön kürlenme etkisinin, boşluk boyut dağılımına ve poroziteye etkisini incelemek üzere başvurulmuştur. Bu kapsamda 5-10000 nm eşdeğer boşluk çapı aralığında boşluk boyut dağılımı grafikleri çizilerek kullanılan SiO₂ ve CaSO₄ katkıların gözenek boyut dağılımına ve boşluk yapısına etkisi incelenmiştir. Civa porozimetre analizleri ODTÜ Merkez Laboratuvarında Quantachrome Corporation, Poremaster 60 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Deneylerde yaklaşık 8-10 mm çapında 1 gram ağırlığı geçmeyecek şekilde 12 seriye ait harç numunesi kullanılmıştır. Harçların civa harç temas açısı 140° olarak alınmıştır. Civa penetrasyon basıncı olarak düşük basınç (0-50 psi) ve yüksek basınç (20-55000 psi) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmıştır. Civa penetrasyon basıncı 0-50 psi aralığında 200-4 µm eşdeğer çapa; 20-55000 psi için 10,6-0,0038 µm eşdeğer çapa karşılık gelmektedir. Harçların boşluk boyut dağılımları bu aralıklarda tespit edilmiştir.



Şekil 4.14 Civa porozimetre analizinde kullanılan cihaz ve analiz edilen numuneler

Civalı porozimetre deneyinde uygulanan düşük basınç deneylerinde toplam porozite yüzdesini tespit etmek üzere belirli formülasyonlar kullanılmaktadır (Denklem 4.6).

$$\text{Porozite (\%)} = [1 - (\text{Görünür yoğunluk} / \text{Gerçek yoğunluk})] * 100 \quad (4.6)$$

Görünür yoğunluk; örneğin ağırlığının örneğe giren civa hacmine oranlanması üzerinden elde edilirken, gerçek yoğunluk helyum piknometresi yardımı ile tespit edilebilmektedir. Piknometre cihazı, Arşimet'in akışkan hareketi prensibine ve Boyle Kanununa göre katıların gerçek hacmini ve gerçek yoğunluğunu belirlemek için kullanılmaktadır. Katı haldeki numunenin içinden akışkan (gaz) geçirmek suretiyle ve bu gazın yer değiştirmesini ölçerek numunenin yoğunluğunu hesaplamak ilkesiyle çalışmaktadır; dolayısıyla, piknometre ile elde edilen gerçek hacim gaz ile erişilebilen gözenek hacmini içermektedir. Piknometre ölçümlerinde analiz doğruluğunun maksimum olması için tüm gözeneklere girebilen ve ürüne tesir etmeyen bir gaz olmalıdır. Buna bağlı olarak, ölçümler için küçük atomik boyutları 0,25 nm çapındaki girinti ve gözeneklere yaklaşan Helyum gazı uygun görülmüş olup çalışma kapsamında kullanımına başvurulmuştur. Piknometre ölçümlerinde özellikle helyum gazının kullanımı önerilmekle beraber Azot gazı da uygulamalarda kullanılabilir.

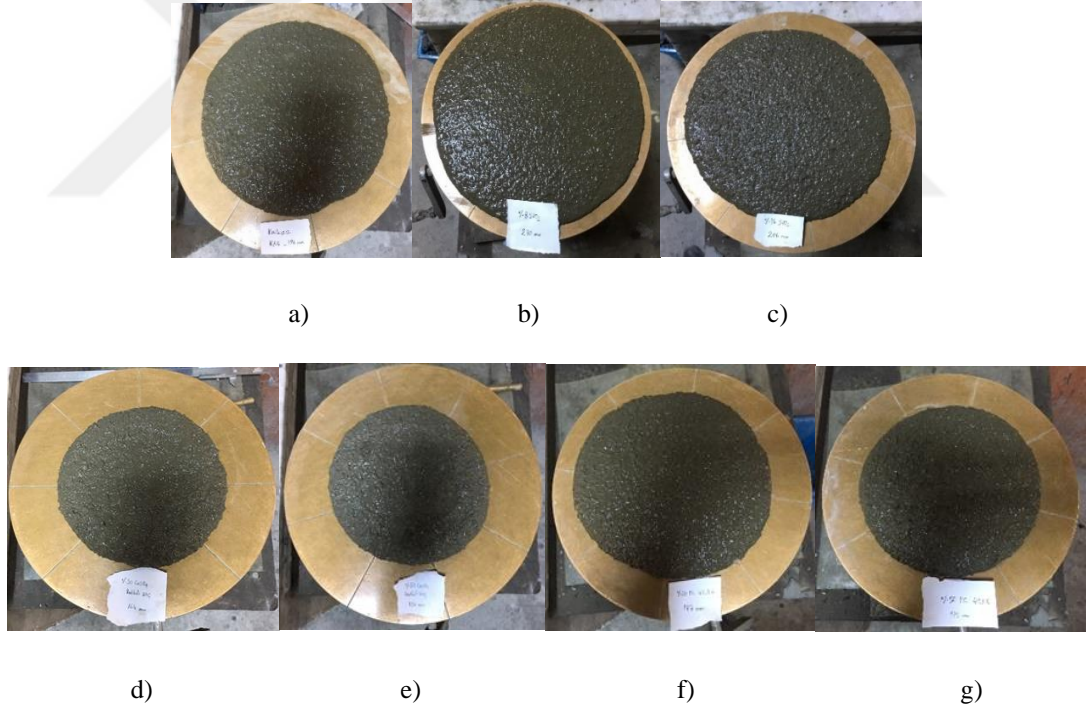
BÖLÜM 5

DENEYSEL BULGULAR

5.1 Taze Hal Deneyleri

5.1.1 Yayılma Deneyi

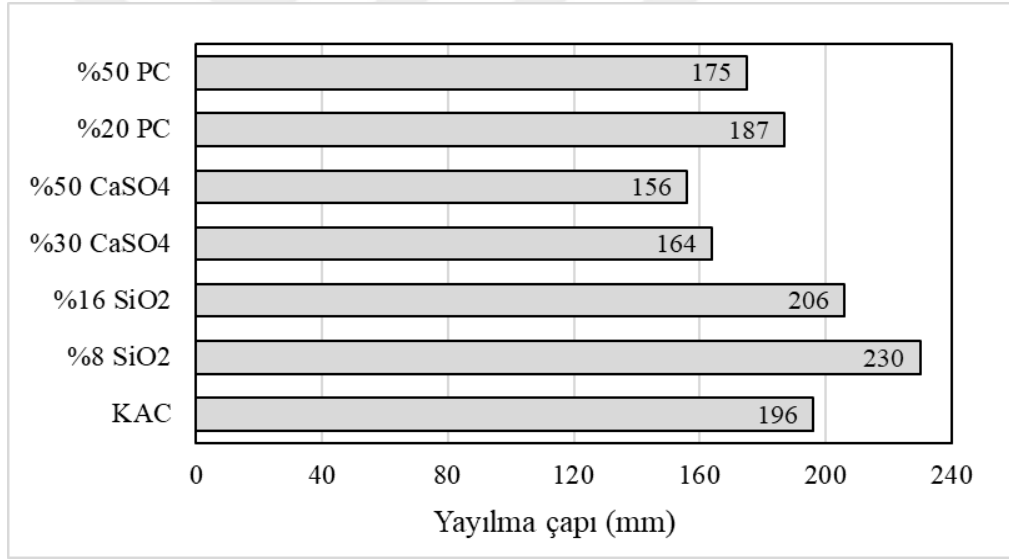
Farklı katkı tipi ve oranlarına sahip harç numunelerinin yayılma görüntüleri Şekil 5.1 ve yayılma değerleri 100 mm referans harç yayılma çapları baz alınarak Şekil 5.2'de verilmiştir



Şekil 5.1 Harçların yayılma çapı görüntüleri (a) Katkısız KAC (b) %8 SiO₂ katkılı (c) %16 SiO₂ katkılı (d) %30 CaSO₄ katkılı (e) %50 CaSO₄ katkılı (f) %20 PC katkılı (g) %50 PC katkılı

Yayılma değerlerine bakıldığında, katkısız KAC numunesinin yayılma değeri 196 mm olarak tespit edilmiştir. SiO₂ katkılı harçlarda ise katkı ilavesine bağlı olarak yayılma değerlerinde artış görülmüştür. %8 SiO₂ katkılı karışım, 230 mm ile diğer

numunelere oranla en fazla yayılma gösteren numune olmuştur. PC katkılı numuneler, katkısız numuneden bile düşük bir yayılma değeri aldığı tespit edilmiştir. En düşük yayılma değerleri ise CaSO₄ katkılı numunelerde tespit edilmiştir. %50 CaSO₄ ilavesi ile yayılma değerleri 156 mm'ye kadar düşmüştür. Sonuçlar üzerinde hem eklenen katkı türünün hem de miktarının etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katkı kullanılan harçlarda genellikle katkı oranının artırılması ile birlikte yayılma değerlerinin bir miktar düştüğü, dolayısıyla işlenebilirliğin azaldığı tespit edilmiştir. SiO₂ ilavesi ile oluşturulan harçların işlenebilirliği arttırarak saha uygulamaları, zemin betonları gibi yerlerde daha elverişli kullanıma sahip olabileceği, CaSO₄ ilavesi ile meydana gelen harçların ise daha az yayılma davranışı göstermesi istenen durumlarda daha tercih edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. SiO₂ katkısının işlenebilirliğe bu olumlu etkisinin küresel tane şeklinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

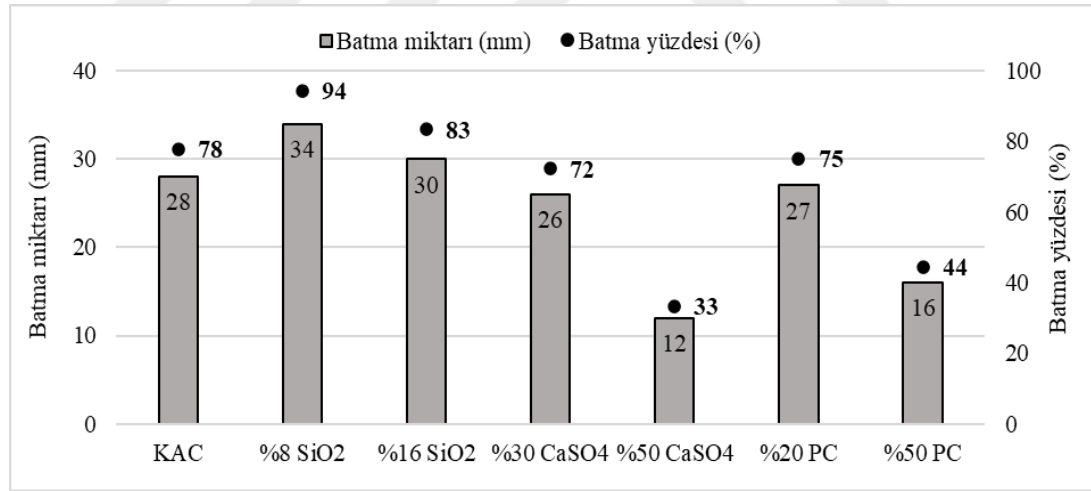


Şekil 5.2 Katkısız ve katkılı numunelerin yayılma çaplarının kıyaslanması

5.1.2 Kıvam Deneyleri

Kıvam deneyi numunelerin taze hal özellikleri ile ilgili bilgi vermekte olup, eklenen katkı türüne ve miktarına bağlı olarak kalsiyum alüminat çimentosunun daha yoğun veya daha akıcı kıvama sahip olduğu hakkında bilgi vermektedir. Koni içerisinde bulunan harçların yüksekliği 36 mm olup, kıvam deneyi sonucunda Vikat cihazı

sondasının batma miktarları (mm) Şekil 5.3’de sol düşey ekseninde ve bu değere göre sondanın batma yüzdesi Şekil 5.3 sağ düşey ekseninde belirtilmiştir. Tablo 4.4’deki kıvam metot analizine göre %8 ve %16 SiO₂ katkılı numunelerin sırasıyla akıcı ve normal kıvamda; katkısız, %30 CaSO₄ ve %20 PC katkılı numunelerin koyu kıvamda; %50 CaSO₄ ve %50 PC katkılı numunelerin en ise çok koyu kıvamda olduğu tespit edilmiştir. Bu deney, her katkı tipi için ikame oranının artması ile kıvamın koyulaştığına yönelik bir bulgu elde edilmesini sağlamıştır. Kıvam analizi sonuçlarının yayılma deneyi sonuçlarını doğrular nitelikte olduğu; “KAC” karışımına kıyasla mineral katkı olarak SiO₂ kullanıldığında Vikat sondasının batma seviyesi daha yüksek iken, CaSO₄ ve yüksek dozajda PC kullanıldığında sonda batma seviyesi daha düşük olduğu tespit edilmiştir. SiO₂ ilavesi ile oluşturulan harçların daha işlenebilir ve akıcılık gerektiren uygulamalarda (kendiliğinden yayılan ve yüzeylenen harç), CaSO₄ ve PC ilavesi ile oluşturulan harçların ise yoğun kıvam gerektiren, daha kohezif harç gerektiren uygulamalarda (yapıştırma veya tamir harcı) daha faydalı olabileceği sonucuna varılmıştır.

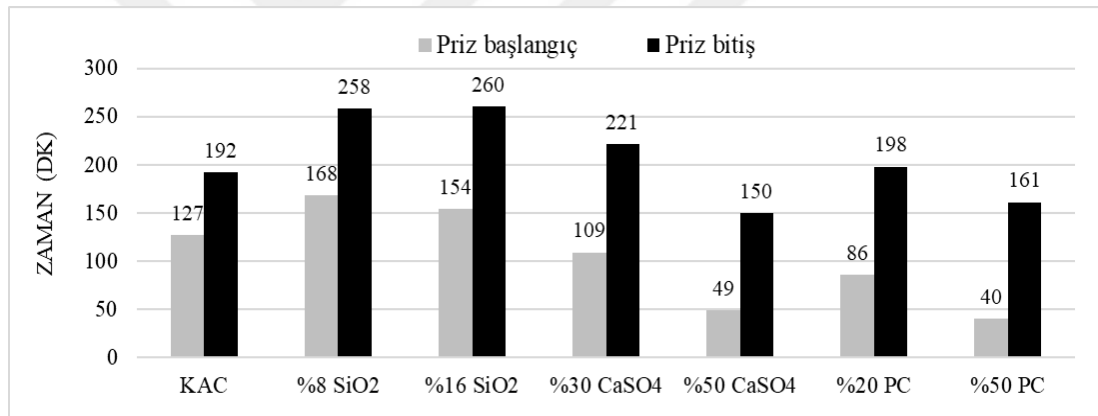


Şekil 5.3 Katkısız ve katkılı karışımlarda sondanın batma değerleri

5.1.3 Priz Süresi Tayini

Priz süreleri, harç ve betonun işlenebilirlik süresini doğrudan etkilediği için inşaat sektörü için kritik önem taşımaktadır. Numunelere ait priz başlangıç ve bitiş süreleri Şekil 5.4’de gösterilmiştir. Katkısız KAÇ harcına kıyasla; SiO₂ katkısı ilavesi

harçların priz başlangıç ve bitiş sürelerini arttırırken, CaSO₄ ve PC katkıli harçlarda priz başlangıç sürelerini azaltmış, ancak priz bitiş süreleri için katkı dozajının etkili olduğu görülmüştür. KAÇ harcına kıyasla; %30 CaSO₄ katkıli harcın priz bitiş süresi daha yüksek iken katkı artışı ile birlikte, %50 CaSO₄ katkıli harcın priz başlangıç süresi daha da düşmüştür. Sonuç olarak, kıvamı en koyu olan %50 CaSO₄ ve %50 PC katkıli numunelerin en hızlı prize başlayan ve prizini tamamlayan numuneler olduğu görülmüştür. Kalsiyum alüminat çimentosunun hızlı priz alma özelliğinin anhidrit alçı ve Portland çimentosu katkısı ile daha da geliştirilebileceği, mikrosilis katkısı ile de prizini geciktirerek farklı uygulama alanlarında etkin kullanımının sağlanabileceği sonucuna varılmıştır. Priz başlangıcının 1 saatin altına inmesinin pratik uygulamalarda sıkıntı yaratma riski dikkate alındığında %50 CaSO₄ ve %50 PC ikamesinin riskli olabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 5.4 Numunelerin priz başlangıç ve bitiş süreleri

KAC bazlı çimentolu malzemelere eklenen nanosilisin, KAC klinkerinin hidratasyonunu bir miktar geciktirebildiği önceki çalışmalarda rapor edilmiştir (Land ve StepHan, 2012; Son vd., 2018). Şimsek vd. (2022) tarafından yapılan bir diğer çalışmada benzer sonuçlar görülmüş olup; silis dumanı ilavesinin priz başlangıç ve bitiş sürelerini geciktirdiği tespit edilmiştir. Birçok araştırmacı CaSO₄'ün etrenjit oluşumuna yol açan hızlı prizi önlemek için genellikle saf Portland çimentosuna eklenmesi ile bir bariyer, yani bir “etrenjit tabakası” oluştuğunu iddia etmektedir (Scrivener, 2003; Taylor, 1997). Bu iddialara göre, hidratlı ürünler C₃A yüzeyinde su ve iyonların taşınmasını sınırlayan yarı geçirgen bir tabaka oluşturmaktadır. Bu

nedenle etrenjit oluşumu priz başlangıç ve bitiş süreleri ile hızlı dayanım kazanma açısından yakından ilişkili olduğu söylenmektedir (Gu P. vd., 1997; Xu vd., 2012). Yang vd. (2019) KAC'daki hidratasyon sürecinin, çözeltideki Ca^{+2} ve $Al(OH)^{-4}$ iyonlarının konsantrasyonu tarafından yönetildiğini bildirmiştir. Bu nedenle söz konusu iyonların konsantrasyonu SiO_2 katkılı harçlarda düşerken, $CaSO_4$ katkılı harçlarda artış gösterdiğini bildirmiştir. Dolayısıyla bu iyonlardaki konsantrasyonların düşmesi priz sürelerinin uzamasına neden olurken, iyonların konsantrasyonun artması priz sürelerinin daha kısa olması şeklinde yorumlanabilmektedir. Sonuç olarak KAC harcına kıyasla, SiO_2 katkılı harçlarda priz sürelerinin daha uzun ve $CaSO_4$ katkılı harçlarda daha kısa olması, Ca^{+2} ve $Al(OH)^{-4}$ iyonlarının konsantrasyonu ile priz sürelerinin ters orantılı olması ile de açıklanabilir.

Aydın ve Ural (2019); KAC ve PC'nin erken priz alma süresi özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçlara göre KAC'ın priz alma süresi ortalama 283 dakika iken PC'nin 191 dakikadır. Yani PC, KAC'a göre daha erken priz almaktadır. Ayrıca, KAC numunesi deney sonuçlarına göre; Manyetit (Fe_3O_4) içeriği arttıkça priz alma süresinin de kısaldığı görülmüştür.

Yang vd. (2019) tarafından yapılan farklı bir çalışmada, KAC ile %0, %20, %40 ve %60 YFC ikamesi ile oluşturulan harçlarda priz başlangıç ve bitiş süreleri belirlenmiştir. %0, 20, 40 ve 60 YFC ikamesi ile priz başlangıç süreleri sırasıyla, 185, 188, 133 ve 119 dk iken, priz bitiş süreleri sırasıyla 230, 240, 204 ve 199 dk olduğu bildirilmiştir. YFC'nin %0 ikame oranına (%100 KAC) kıyasla, YFC'nin %20 ikamesiyle elde edilen harçların priz başlangıç ve bitiş sürelerinde önemli bir değişiklik olmazken, YFC'nin diğer ikame oranlarında (%40 ve %60) bu sürelerde önemli düşüşler olduğu vurgulanmıştır.

5.1.4 Reometre Deneyleri

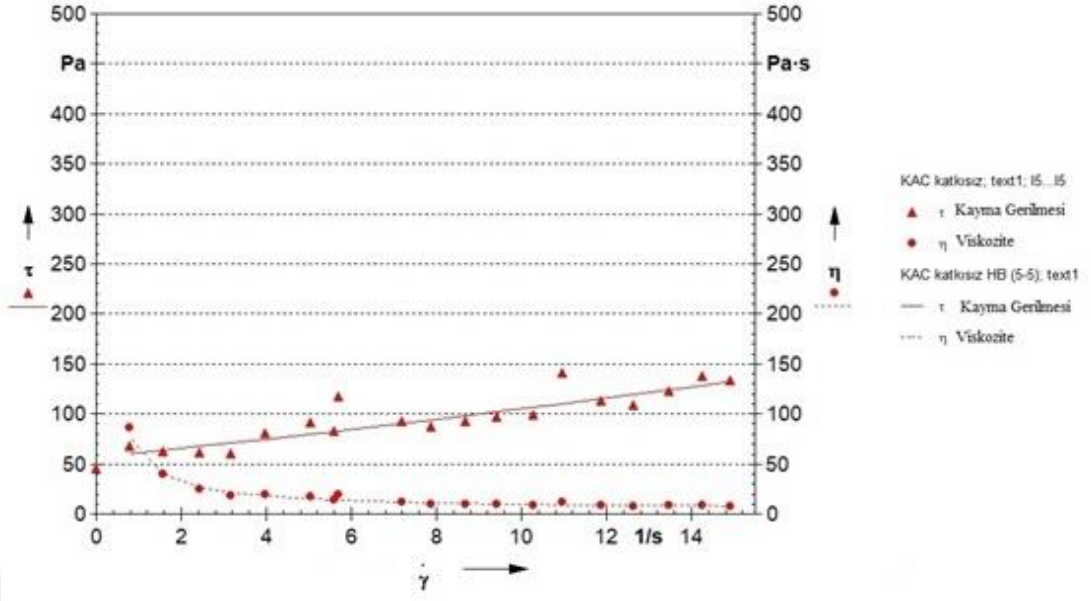
Katkısız KAC, %8 SiO_2 , %16 SiO_2 , %30 $CaSO_4$ ve %20 PC katkılı seriler ile hazırlanan harçların kıvam değerleri akıcı ve normal olduğu için yöntem bölümünde tarif edilen reolojik ölçüm bir bilyalı reometre yardımıyla uygulanır. %50 $CaSO_4$ ve

%50 PC katkılı harçların çok koyu kıvamda olmasından dolayı bu harçlar için reometre ile yapılan ölçümlerde cihaz kapasitesi aşılmış ve sonuç alınamamıştır.

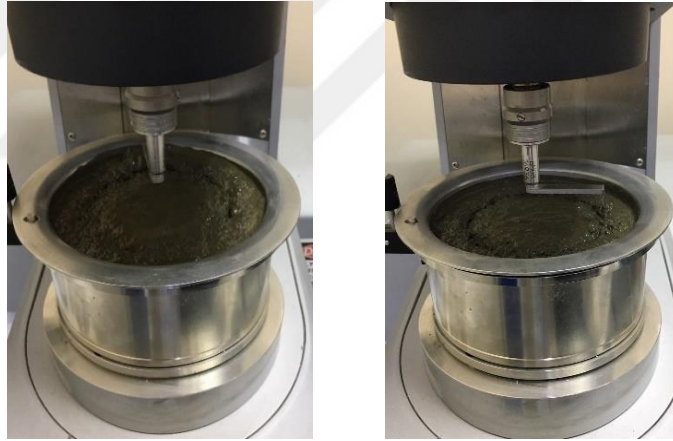
Diğer harçlar için her akma eğrisinde dinamik eşik kayma gerilmeleri ve nihai viskozite değerleri ham verilerin Herschel Bulkley modeliyle işlenmesi sonucu hesaplanmıştır. Grafiklerin sol bölümünde bulunan düşey eksen akma gerilmesi verilerini, sağ kısımda bulunan düşey eksen viskozite verilerini, yatay eksen ise deformasyon hızı verilerini takip için kullanılmaktadır. Grafiklerde sembol ile gösterilen noktalar viskozite değerlerinin ve kayma gerilmesi değerlerinin ham verilerini göstermekte olup, bu noktaların üzerinden geçen eğriler Herschel Bulkley modelini simgelemektedir. Eğriler modelin 5. aralığındaki verileri temsil etmektedir. Elde edilen modeller Şekil 5.6 ile Şekil 5.12 aralığında sunulmuştur. Modelin uygulanması ile birlikte elde edilen eşik kayma gerilmesi, nihai viskozite değer verilerine Tablo 8’de yer verilmiştir.



Şekil 5.5 Katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harcın reometre deney görüntüsü



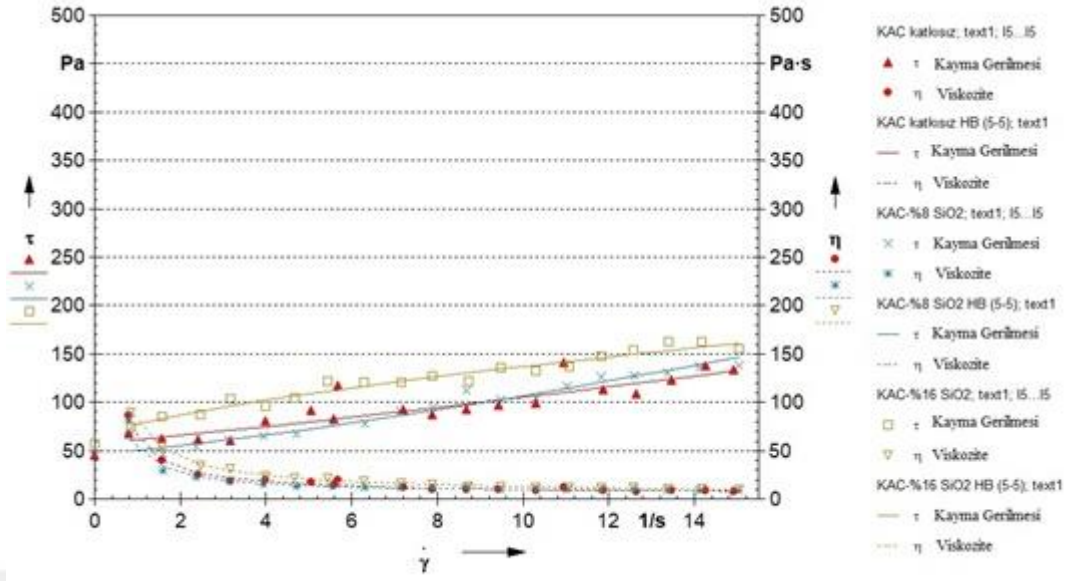
Şekil 5.6 Katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri



a)

b)

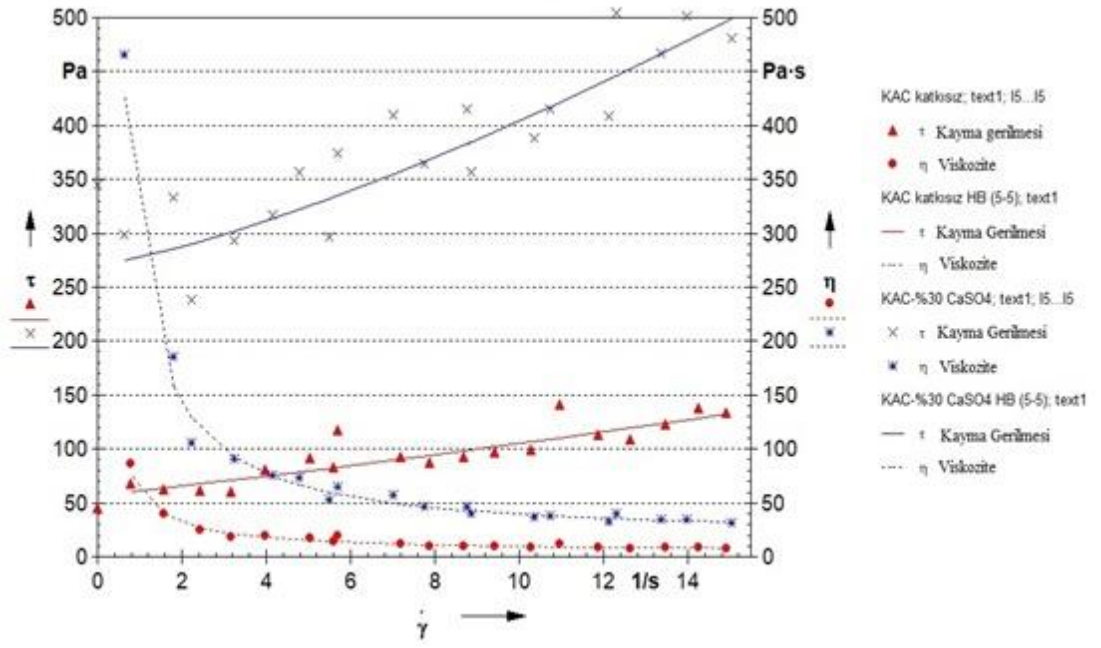
Şekil 5.7 a) %8 SiO_2 b) %16 SiO_2 katkılı harcın reometre deney görüntüsü



Şekil 5.8 Katkısız, %8 ve %16 SiO₂ katkılı harçların kayma gerilmesi ve viskozite değerleri



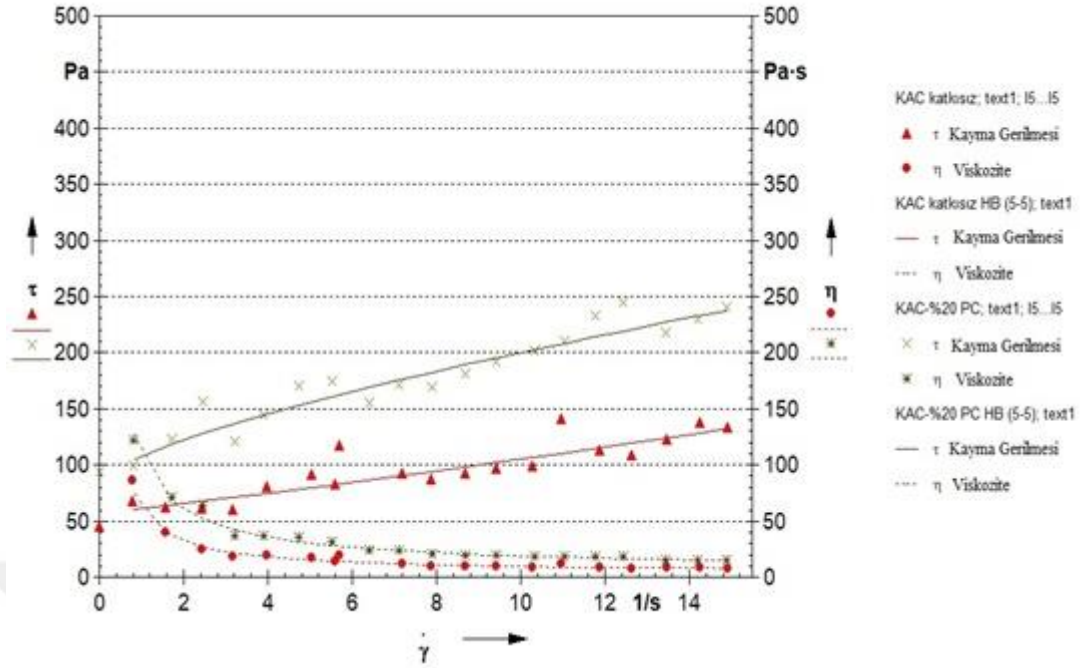
Şekil 5.9 %30 CaSO₄ katkılı harcın reometre deney görüntüsü



Şekil 5.10 %30 CaSO₄ katkıli harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri



Şekil 5.11 %20 Portland çimentosu katkıli harcın reometre deney görüntüsü



Şekil 5.12 %20 Portland çimentosu katkılı harcın kayma gerilmesi ve viskozite değerleri

Tablo 5.1'deki karışımlara ait korelasyon katsayıları incelendiğinde genel olarak Herschel Bulkley yöntemi ile harçları modellemenin oldukça uygun olduğu söylenebilmektedir. Eşik kayma gerilmesi, tüm karışımlar arasında en düşük değeri %8 SiO₂ katkılı harçlarda almıştır. %16 SiO₂ katkılı harçların eşik kayma gerilmesi katkısız KAC harcına oldukça benzer iken, %20 PC katkılı harçlarda eşik kayma gerilmesi ve viskozite değerlerinde katkısız kontrol harcına kıyasla artış görülmüştür. %30 CaSO₄ katkılı harcın eşik kayma gerilmesi ve viskozite değeri ise tüm seriler arasında en yüksek değerlerdir. %16 SiO₂ ve %20 PC katkılı harçlar için $p < 1$ olduğundan psödoplastik davranış sergileme eğiliminde iken, diğer tüm harç serileri için $p > 1$ olduğundan dilatant davranış sergileme eğilimi görülmüştür

Tablo 5.1 Herschel Bulkley modeli uygulanan numunelerin verileri

| Herschel-Bulkley: $y = a + b \cdot x^p$ | | | | | |
|---|--|-------|------|----------------|------------------------------------|
| Karışımlar | Eşik kayma gerilmesi (Pa) (τ_0 , dinamik) | b | p | R ² | viskozite (η_{15s-1} , Pa.s) |
| KAC katkısı (5-5) | 59,15 | 3,30 | 1,15 | 0,75 | 8,93 |
| KAC-%8 SiO ₂ (5-5) | 48,30 | 3,17 | 1,27 | 0,96 | 9,80 |
| KAC-%16 SiO ₂ (5-5) | 61,78 | 16,25 | 0,67 | 0,96 | 10,76 |
| KAC-%30 CaSO ₄ (5-5) | 272,12 | 6,39 | 1,32 | 0,80 | 33,17 |
| KAC-%20 PC (5-5) | 85,80 | 22,62 | 0,71 | 0,90 | 15,97 |

Referans KAÇ harcına kıyasla %8 SiO₂ katkılı harcın dinamik EKG değeri daha düşük iken, CaSO₄ katkılı harçlara ait değerler daha yüksektir. Ayrıca SiO₂ katkı oranının artışı (%8'den %16'ya) dinamik EKG değerinin artmasına neden olmuştur. %50 CaSO₄ ve %50 PC katkılı harç için reometrenin kayma gerilmesini değerini aştığı için veri alınamaması, %30 CaSO₄ katkılı harçtan daha yüksek statik ve dinamik EKG değerlerine sahip olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu nedenle CaSO₄ ve PC katkı oranı artışıyla EKG değerlerinde artışlar olduğu değerlendirilmiştir.

Tüm taze hal çalışmaları için genel bir değerlendirilme yapıldığında, işlenebilirlik özelliği (yayılma ve kıvam) yüksekten düşüğe doğru sıralandığında harç dizilimi; %8 SiO₂, %16 SiO₂, KAÇ, %20 PC, %30 CaSO₄, %50 PC ve %50 CaSO₄ şeklindedir. Bu sonuçlar, pratikte hızlı sertleşen harç uygulamalarında veya farklı amaçlara yönelik onarımlarda malzeme seçimine rehberlik edebilir. SiO₂ katkılı harç numunelerin yayılma, kıvam, priz süreleri ve viskozite değerleri dikkate alındığında, saha uygulamalarında, zemin tesviye harcı olarak katkısız kalsiyum alüminat çimentosuna kıyasla daha elverişli yapıda olduğu söylenebilir. Tamir, onarım harcı ve fayans yapıştırma gibi hızlı servise alma gerektiren uygulamalarda ise, CaSO₄ katkılı numunelerin diğer numunelere kıyasla daha yoğun kıvamda olması, daha hızlı priz alması ve daha viskoz olması sebebiyle etkili bir seçenek olabileceği sonucuna varılmıştır.

5.2 Sertleşmiş Hal Deneyleri

5.2.1 Eğilme ve Basınç Deneyleri

Tüm numuneler için kum:çimento:su oranları 3:1:0,5 olacak şekilde 40*40*160'lık kalıplarda toplam 14 set döküm yapılmıştır (14 set x 3=42 adet numune). Yapılan dökümler sonucu 7 setten oluşan numune grubu yaklaşık 20±5°C'lik laboratuvar ortam koşullarında, diğer 4 set ilk 21 gün 50°C'lik etüvde ve geri kalan zaman içerisinde ise 20±5°C'lik laboratuvar ortamına alınarak havada bekletilmeye bırakılmış, geri kalan 3 set ise belirlenen günlerde kırılmak üzere 50 g/lt konsantrasyona sahip Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilmiştir. Bu numunelerden 20±5°C'de bekleyenler için 1, 3, 7, 28, 90, 180 ve 400.günlerde; etüvde bekleyen numuneler için ise 28, 90, 180 ve 400.günlerde; Na₂SO₄ çözeltisinde bekletilen numuneler için ise 90, 180 ve 400.günlerde olmak üzere eğilme ve basınç dayanımları ölçülmüştür. Yapılan döküm ve deneysel uygulamalar ile katkısız ve katkılı kalsiyum alüminat çimentolu harçların kür koşullarına bağlı kısa ve uzun dönemdeki dayanım süreci incelenmiştir.

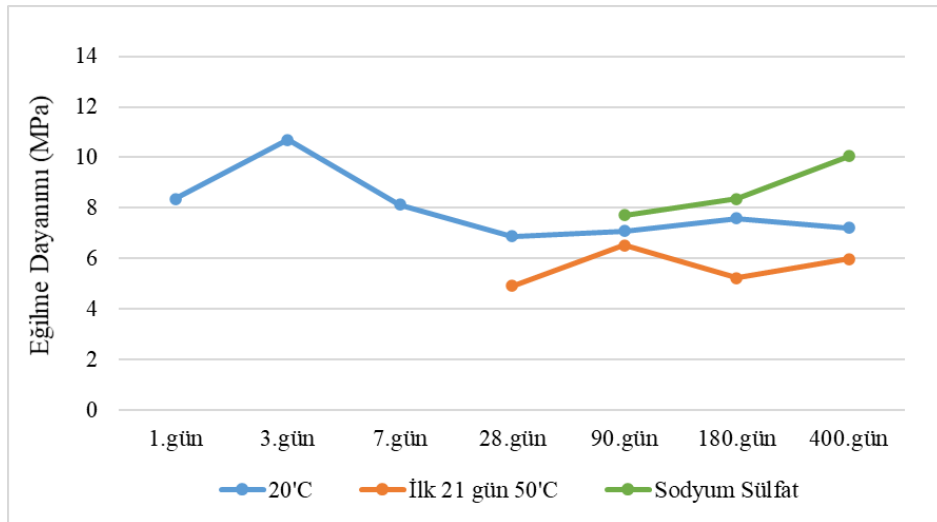
Katkısız harçların döküm çalışmalarına ait görüntüler Şekil 5.13, eğilme ve basınç dayanımlarına ait verileri sırası ise Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de verilmiştir. Eğilme dayanımı; 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen örneklerde 3.günde 10,7 MPa değerine kadar ulaşırken zaman ile birlikte dayanım değeri 400.günde 7,2 MPa kadar düşmüştür. İlk 21 gün 50°C etüvde bekletilen numunelerin 28.gündeki eğilme dayanımı 5 MPa iken zaman ile birlikte 6 MPa değerinde stabil kalmıştır. Sülfat çözeltisinde bulunan numunelerde 7,7 MPa ile başlayan dayanım değeri 400.günde 10,1 MPa değere ulaşarak katkısız serilerin üç kür koşulu altındaki en yüksek eğilme dayanımını göstermiştir.

Basınç dayanımlarında 20±5°C'lik laboratuvar ortamında kürlenmiş numune için 3.günde 71 MPa'a kadar çıkan basınç dayanımı zamana bağlı azalmaya başlayarak 400.günde 39,4 MPa seviyesine kadar düşmüştür. Bu sonuç çimentonun literatürde bahsedilen uzun dönemdeki dönüşüm reaksiyonlarına bağlı dayanım sorununu doğrular niteliktedir (Lamberet, 2005; Kırca, 2006). İlk 21 gün 50°C'lik etüvde

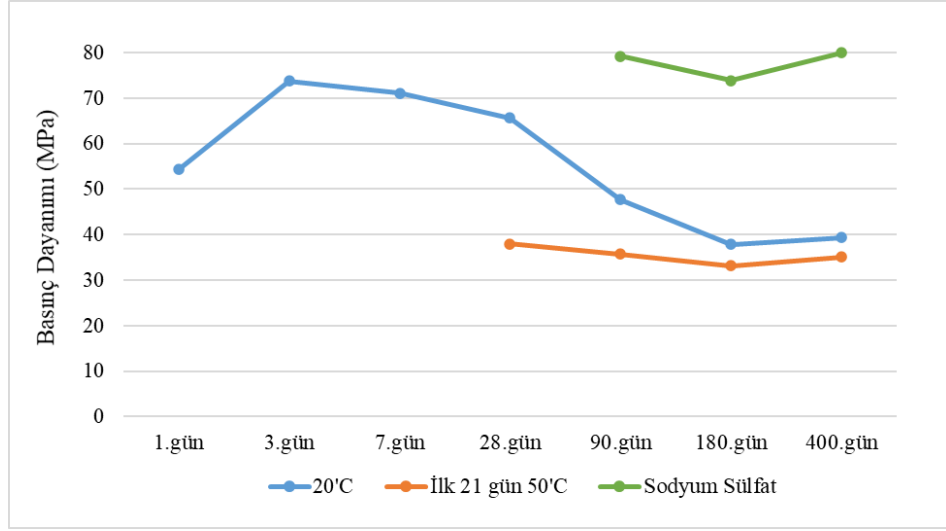
kürleme yapılan örneklerde, sıcaklık etkisi ile metastabil fazların stabil faza geçişi ve bu dönüşüme bağlı olarak meydana gelen porozite artışına bağlı olarak dayanım değerlerini 28.günde 37,9 MPa ve zamana bağlı reaksiyonların devam etmesi ile 400.günde 35,1 MPa'a kadar düşürmüştür. Sodyum sülfat etkisindeki numunelerde ise sulu çözelti içindeki kürlenme nedeni ile hidrasyon reaksiyonları devam etmiş ve CAH_{10} ile C_2AH_8 fazlarının oluşumunun desteklenmesi ile dayanım değerleri 80 MPa'a kadar yükselmiştir. Kür koşulları arasında mekanik özelliklerin korunması bakımından en etkili sonuçlar sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen numunelerde görülmüştür.



Şekil 5.13 Katkısız KAC harç numuneleri



Şekil 5.14 Katkısız KAC harcına ait eğilme dayanımları



Şekil 5.15 Katkısız KAC harcına ait basınç dayanımları

İkinci aşamada; sabit su/çimento ve agrega/çimento oranlarında kalsiyum alüminat çimentosuna ağırlıkça %8 ve %16 SiO₂ katkısı eklenerek yeni harç dökümleri yapılmış; belirlenen zaman dilimlerinde kısa ve uzun dönemli dayanım ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5.16).

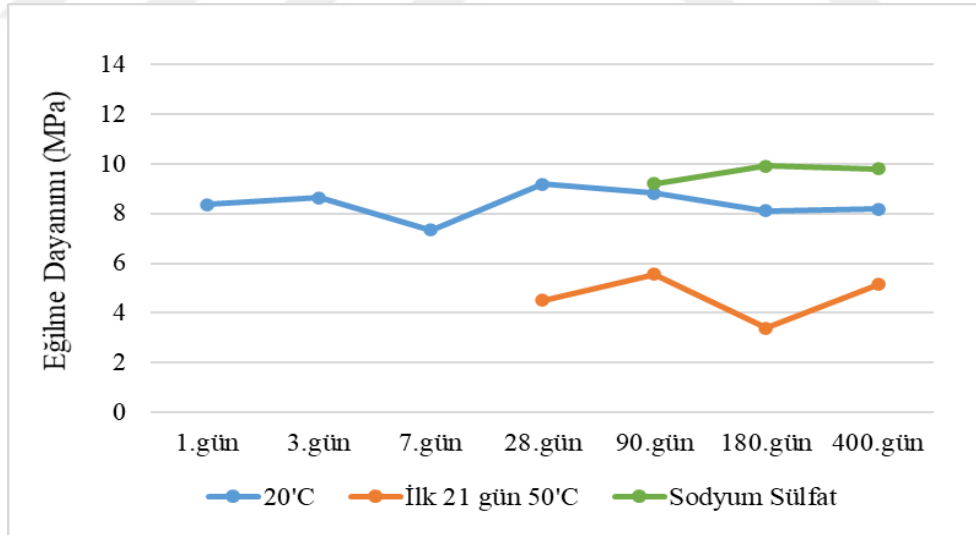
%8 SiO₂ ilave edilmiş ve üç tip kür koşuluna tabii tutulmuş harç numunelerine ait eğilme dayanımları Şekil 5.17 ve basınç dayanımları ise Şekil 5.18'de görülmektedir. Eğilme dayanımlarında, 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen örneklerde 28.günde 9,2 MPa'lık maksimum seviyeye ulaşan eğilme dayanımı 400.gün sonunda 8,2 MPa değer almıştır. Ön ısıtma etkisi altında kürlenmiş numunelerin aynı 28.gün ve 400.gündeki eğilme dayanımları sırası ile 4,5 ile 5,1 MPa değerine kadar düşmüştür. Sodyum sülfat çözeltilisinde bekletilen numunelerde ise 90.günde 9,2 MPa olan dayanım ise 400.gün ile beraber 9,8 MPa kadar çıkmıştır. %8 SiO₂ katkılı numunelerin ön ısıtma etkisinden olumsuz şekilde etkilenmesine rağmen, sülfat çözeltilisinde bekletmek ile olumlu yönde davranış sergilediği tespit edilmiştir.

Basınç dayanımında 20±5°C'lik hava ortamında kür edilmiş numunelerde ilk 28 gün doğrusal artan ve 72,5 MPa ulaşan dayanım değeri gözlemlenirken, yaşlanmaya bağlı olarak elde edilen değerler başlangıçtaki 55 MPa değerleri ile eşit oranda kalmıştır. Katkısız KAC harçlarının 7.güne kadar sağladığı erken yüksek dayanım

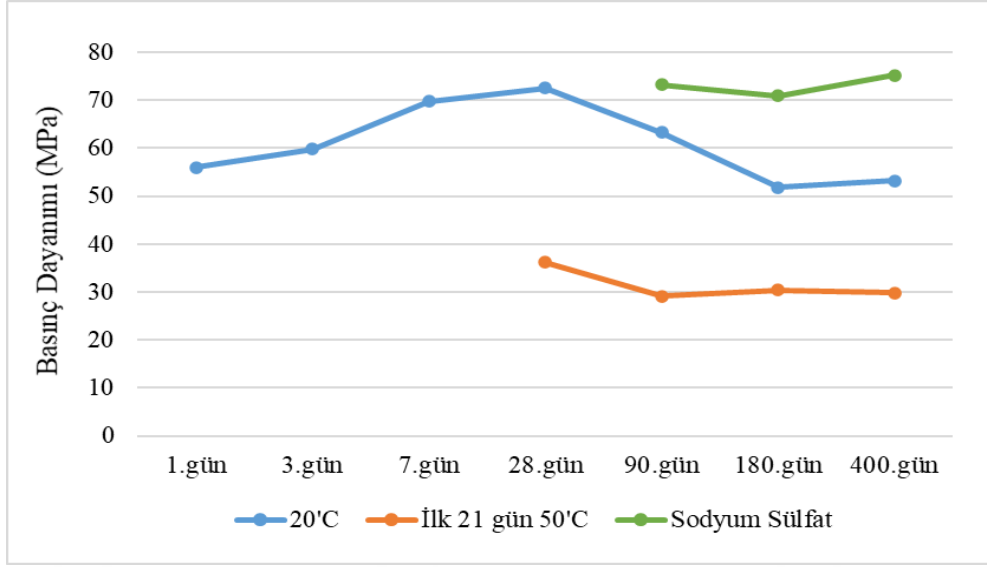
özelliğinin mikrosilis katkısının ilave edilmesi ile 28.güne kadar taşındığı söylenebilir. 50°C'lik ön ısıtma etkisi ile birlikte stratlingite fazının varlığına rağmen tekrar C_3AH_6 ve AH_3 fazları meydana geldiği için dayanımda düşüşe sebebiyet vermiş olup (Santacruz vd., 2016), 28.günde 36,2 MPa, zaman ile birlikte 400.günde 29,8 MPa'a kadar düşürmüştür. Sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen harç numunelerinde ise stratlingite fazının yanı sıra sulu çözelti ortamında yarı kararlı hidrat oluşumu desteklenmesinden kaynaklı olarak 400.günde dayanım değerlerinin 75,2 MPa'da stabil kaldığı düşünülebilir.



Şekil 5.16 %8 SiO₂ katkılı KAC harç numuneleri



Şekil 5.17 %8 SiO₂ katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları



Şekil 5.18 %8 SiO₂ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları

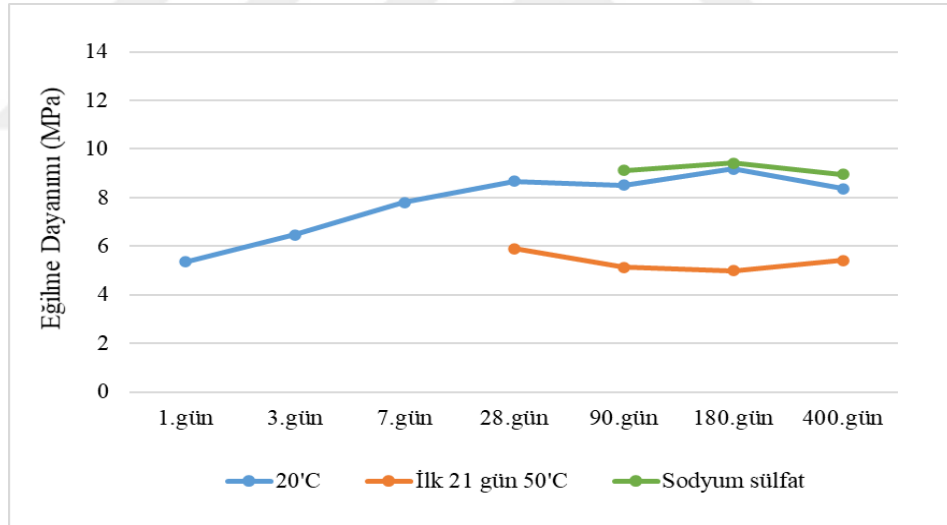
SiO₂ katkı oranının %16'ya çıkarılması ile birlikte, 20±5°C'lik ortamda kürlenmiş numunelerin eğilme dayanımı 5,4 MPa değerinden başlamış ve stabil artış ile 400 gün sonunda 8,8 MPa'a kadar çıkmıştır (Şekil 5.20). Ön ısıtma etkisi altında kalan numunelerde ise eğilme dayanımı zamana bağlı olarak 5,9 ile 5,5 MPa aralığında değerler almıştır. Sodyum sülfat etkisi altında ise %8 SiO₂ katkılı harçlara benzer davranış görülmüş olup, en yüksek eğilme dayanımı değerleri bu kür koşulu altında meydana gelmiştir.

Kısa ve uzun dönemdeki basınç dayanımlarına bakıldığında, katkı oranının %16'ya çıkarılması ile birlikte 1. günden 400.güne kadar olan basınç dayanımının daha stabil hale geldiği görülmüştür. Katkı oranının artması stratlingite oluşumunu arttırdığı için (Fentiman vd., 2014) daha yoğun ve uzun dönemde değişmeyen stabil bir faz yapısı meydana gelmiştir. 28.günde 65,6 MPa ile maksimum seviyeye ulaşan dayanım değeri 400.günde kısmi azalma ile 57,5 MPa değer almıştır. Bu durum mikrosilis ilavesinin uzun dönemli dayanım sorunun önüne geçebildiğini göstermiştir. 50°C'lik ön kürlenme uygulanan örneklerde ise stratlingite yerine ağırlıklı olarak C₃AH₆ fazlarının oluştuğu literatür çalışmalarında görülmüştür (Santacruz vd., 2016). Bu durum da porozite artışına bağlı olarak dayanım değerlerinin kısmi olarak düşmesine sebebiyet vermektedir (Scrivener, 1998). Stabil hidratların oluşumu ile 28.günde 37 MPa'a kadar

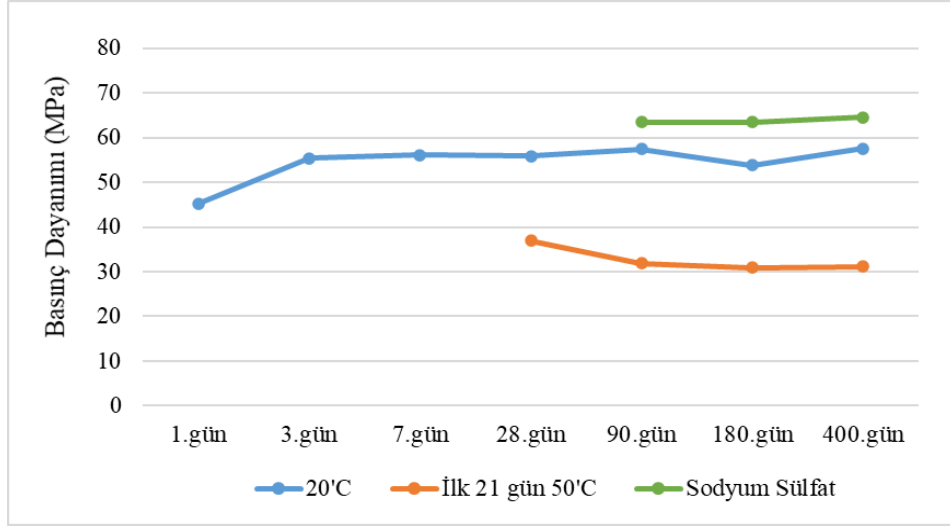
düşen dayanım değeri 400.gün ile beraber dengeye ulaşmış ve 31,2 MPa olmuştur. Sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen numunelerde ise, sodyum iyonlarının varlığının stratlingite oluşumu için gerekli olan Si iyonlarının çözülmesini hızlandırmasından dolayı daha yüksek dayanım değerlerinin elde edildiği düşünülmektedir. 400 gün sonunda sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen numunelerde basınç dayanımı 64,6 MPa değerine ulaşmıştır (Şekil 5.21).



Şekil 5.19 %16 SiO₂ katkıli KAC harç numuneleri



Şekil 5.20 %16 SiO₂ katkıli KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları



Şekil 5.21 %16 SiO₂ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları

Diğer serilere benzer şekilde üç ayrı kürlenme koşulu altında kısa ve uzun dönemli dayanım sürecini incelemek üzere %30 ve %50 CaSO₄ katkılı numunelerin eğilme ve basınç analizleri yapılmıştır (Şekil 5.23 ve Şekil 5.27).

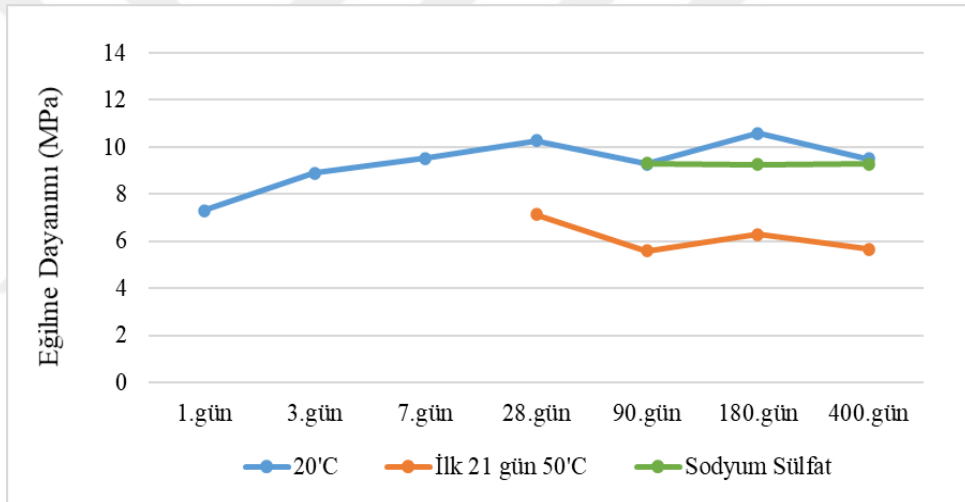
%30 CaSO₄ katkılı harçların eğilme dayanım değerlerinde diğer serilere benzer şekilde 20±5°C'lik laboratuvar ortamında ve sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen numunelerde 28.günde 10,3 MPa değer ile tüm seriler arasında en yüksek değere ulaşmış 400.günde 9,5 MPa değer ile dayanımını korumuştur (Şekil 5.23). Ön ısıtma etkisi altında kalan numunelerde ise 28.günde 7,1 MPa olan eğilme dayanımı yaşlanma ile birlikte 5,7 MPa kadar düşmüştür. Sülfat etkisi altında kürlenmiş numunelerde ise 400 günlük zaman dilimi boyunca 9,5 MPa değer ile stabil değerlerde sonuçlar gözlemlenmiştir.

Basınç dayanımları analiz edildiğinde, %30 CaSO₄ katkısı ilave ile oluşturulan ve 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen numunelerde dayanımın uzun dönemde daha stabil hale geldiği görülmüştür. Etenjit ve AFm oluşumu ile birlikte faz yapısının stabil hale geldiği düşünülmektedir ve 400 gün sonunda basınç dayanımının 56,7 MPa değerine ulaşması ile katkısız KAC harcında görülen dayanım kayıplarının önüne geçilmiştir. 50°C'lik ön kürlenme etkisi altında ise laboratuvar koşullarında kürlenmiş örneğe kıyasla 400 gün sonunda %36'ya yakın dayanım kaybı görülmüştür (Şekil

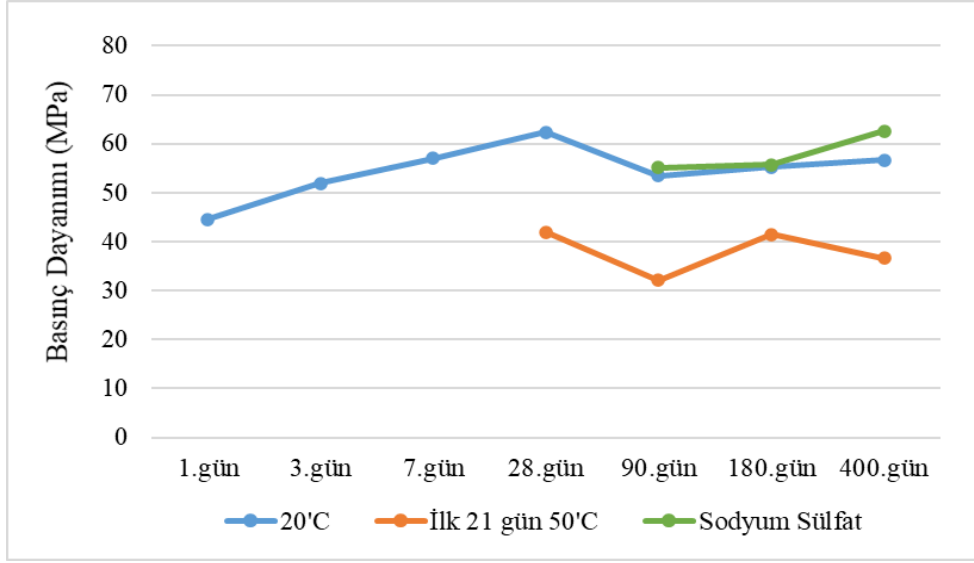
5.24). Bu durum sıcaklığın artması ile birlikte etrenjit yapısında bozulma ihtimalini ve ilave olarak stabil AH_3 fazının oluşumu ihtimalini destekler nitelikte sonuçlar vermiştir (Son vd., 2019).



Şekil 5.22 %30 $CaSO_4$ katkıli KAC harç numuneleri



Şekil 5.23 %30 $CaSO_4$ katkıli KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları



Şekil 5.24 %30 CaSO₄ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları

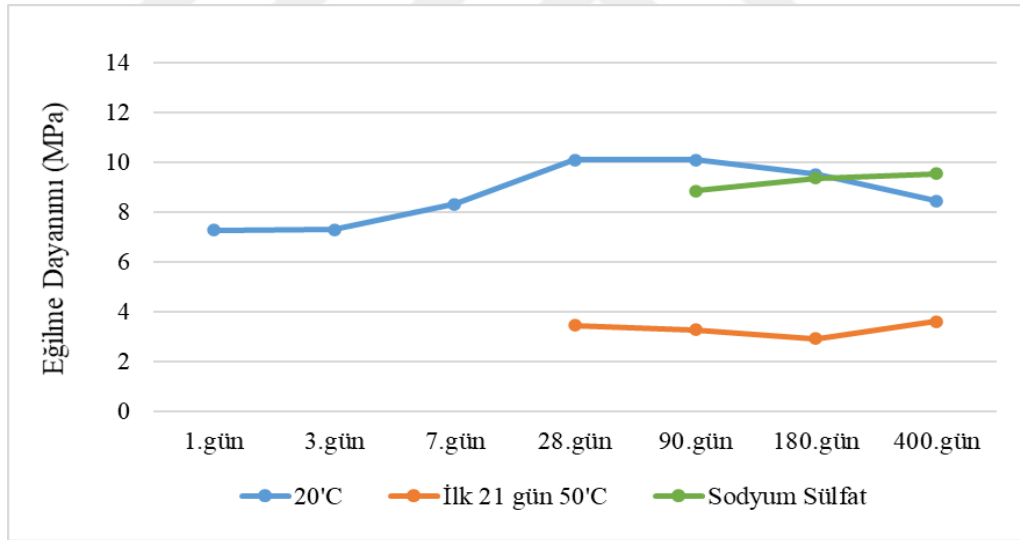
CaSO₄ katkı oranının %50'ye çıkarılması ile 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen numunelerde 28.günde 10,3 MPa ile maksimum dayanım değerleri görülürken yaşlanmaya bağlı olarak kısmi dayanım kaybı ile 8,5 MPa'ya düşmüştür. Ön ısıtma etkisi ile faz yapısında meydana gelen değişikliklere bağlı olarak 3,5 MPa'ya kadar düşüşler tespit edilmiştir. Sodyum sülfat etkisinde kalan numuneler ise zaman içerisinde 8,9 ile 9,6 MPa arasında değişen değerler olarak stabilitesini korumuştur (Şekil 5.26).

Basınç dayanımında ise, CaSO₄ katkı oranının %50'ye çıkarılması ile birlikte dayanım değerleri zamanla artmış ve 400.gün itibari ile 61,9 MPa değere ulaşmıştır. Bu durum, CaSO₄ katkı ilavesi sonucu mikroyapı incelemeleri yardımıyla tespit edilen etrenjit miktarının artışıyla ilişkilendirilebilir. Son vd. (2019), CaSO₄'ün kalsiyum alüminat çimentosunun faz dönüşümü üzerindeki etkisi üzerine yaptığı bir çalışmada, CaSO₄'ün dahil edilmesi ile etrenjitin doğrudan çökeltilmesi sonucu kararsız CAH₁₀ oluşumunun engellendiğini belirtmiştir. Sonuç olarak, dönüşüm yoluyla artan gözenek hacmi nedeniyle KAC numunelerinin dayanımındaki azalmanın, etrenjit ve monosülfat oluşumu ile engellendiği rapor edilmiştir. 40°C'ye kadar olan sıcaklıklarda, anhidrit katkılı karışımlarda stratlingite (C₂ASH₈) ve alüminyum hidroksit oluşumunun da gözlemlendiği vurgulanmış, mekanik açıdan bu fazların dayanım

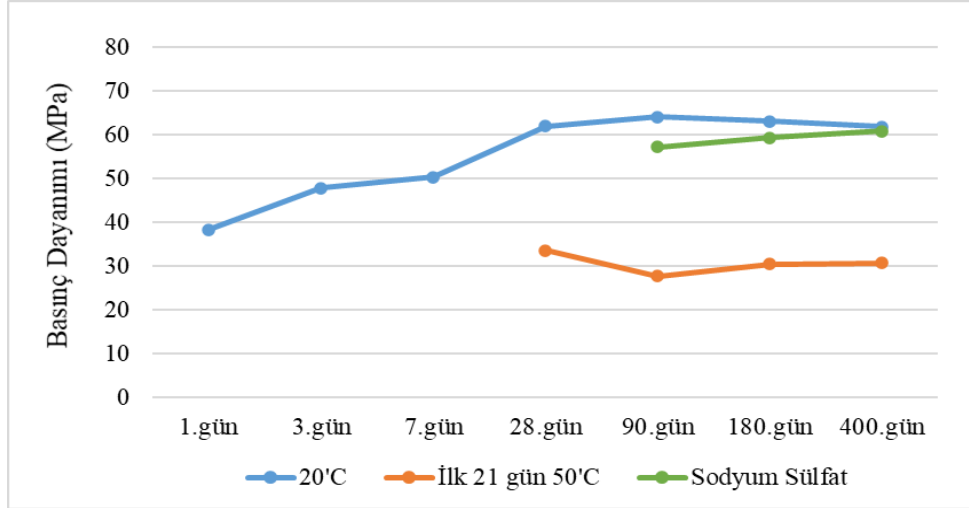
gelişimi üzerinde sınırlı bir fayda yarattığı belirtilmiştir (Gu vd., 1997). 50°C'lik ön ısıtma etkisi ile 28.günde 33,6 MPa ile başlayan dayanım değeri 400 gün sonunda 30,8 MPa kadar düşürmüştür (Şekil 5.27). Artan sıcaklık ile kalsiyum sülfat katkıli sistemler için etrenjit yapısında bozulmalar meydana gelerek monosülfata dönüşüme başladığı ve AH₃ kararlı fazının tekrar oluşmaya başlamasının dayanımı azalttığı rapor edilmiştir (Son vd., 2019).



Şekil 5.25 %50 CaSO₄ katkıli KAC harç numuneleri



Şekil 5.26 %50 CaSO₄ katkıli KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları



Şekil 5.27 %50 CaSO₄ katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları

KAC ile %20 ve %50 Portland çimentosu katkılı harçlar hazırlanarak kurulan ikili sistemlerde meydana gelen dayanım değişimlerini görmek üzere eğilme ve basınç deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.29 – Şekil 5.33 aralığında sunulmuştur.

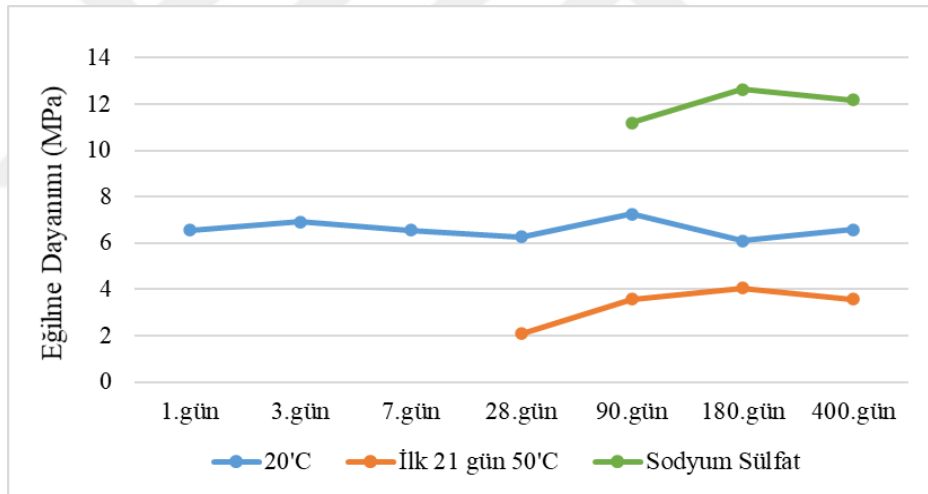
%20 PC katkılı harçlarda eğilme dayanımı incelendiğinde, 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekleyen numuneler, kısa ve uzun dönemli periyotta yaklaşık 6,6 MPa değer olarak stabil durumunu korumuştur. 50°C'lik ön kürlenme etkisi, diğer katkısız ve katkılı harçlarda olduğu gibi Portland çimentosunda da eğilme dayanımına olumsuz şekilde etki etmiş olup, 28.günde 2,1 MPa ve 400.günde 3,6 MPa değer olarak katkısız KAC harcından daha kötü performans göstermiştir. Buna karşın, Sodyum sülfat çözeltilisinde bekleyen numunelerde ise 12 MPa yakın değerler elde edilerek farklı kür koşulları altındaki en iyi dayanım değerini vermiştir. Sulu kürünün Portland çimentosunda katkılı KAC harçların dayanım gelişiminde çok daha önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Basınç dayanım değerleri; 20±5°C'lik ortamda bekletilen örnekler için 47,5 MPa ile başlayan dayanım değerinin 28.günde 59,9 MPa'ya ulaşmasına rağmen 400.gün sonunda 42,9 MPa değerine gerilediği görülmektedir. Yarı kararlı hidratların yanında kısmi etrenjit oluşumunun bu dayanımı desteklediği düşünülmektedir. 50°C'lik ön kür işlemi uygulanan harç örneklerinde ise 50 MPa değerlerinde olan dayanım değerini 25

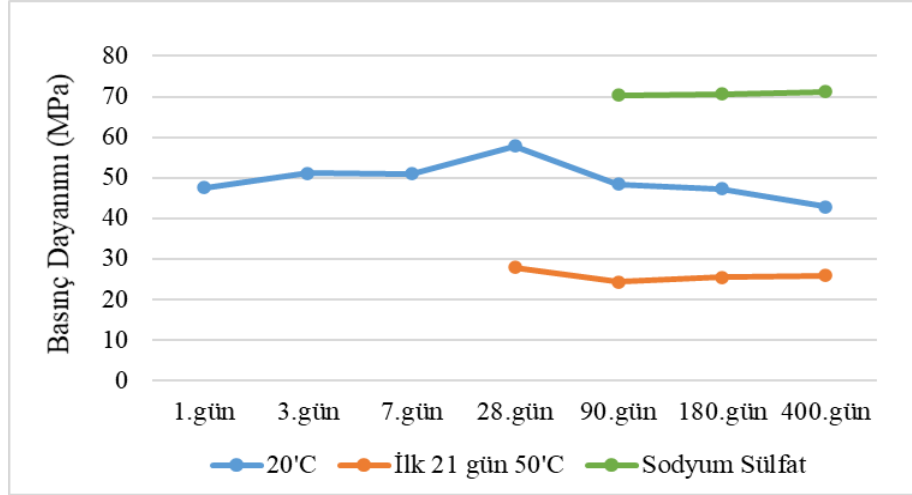
MPa'a kadar düşürmüştür. Bu durum diğer serilerde olduğu gibi, sıcaklık artışının faz yapısını bozarak dayanıma olumsuz etkisini tekrar göstermiştir. Sodyum sülfat çözeltisine bekletilen numunelerde ise çözeltinin yarattığı olumlu etki ve etrenjit oluşumunu desteklemesine bağlı olarak 400 gün sonunda 71,2 MPa değerine kadar ulaşan dayanım değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 5.28 %20 Portland katkılı KAC harç numuneleri



Şekil 5.29 %20 Portland katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları



Şekil 5.30 %20 Portland katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları

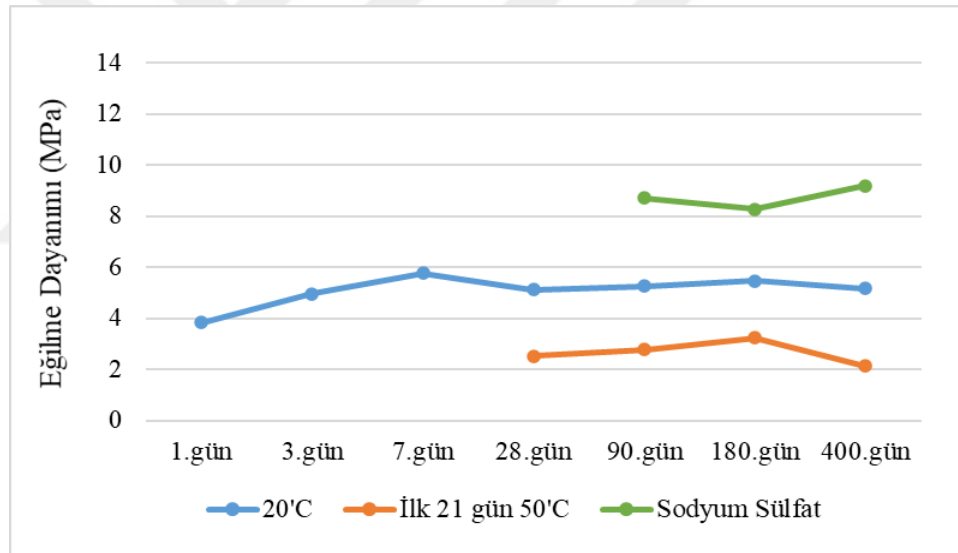
PC katkı oranının %50'ye çıkarılması ile birlikte numunelerde daha gevrek ve zayıf bir görünüm oluştuğu, özellikle ön ısıtma etkisi altında tutulan numunelerde (Şekil 5.31 sağ bölümlerde yer alan numuneler) köşe kısımlarında ufalanma problemleri ile karşılaşmıştır. $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik ortamda kür edilen numunelerin 1.gündeki eğilme dayanımı 3,8 MPa ile en zayıf dayanımı sergilemiştir. Yaşlanma ile birlikte dayanımın 5,2 MPa'a çıkmasına rağmen, genel anlamda zayıf bir görünüm tespit edilmiştir (Şekil 5.32). 50°C 'lik ön ısıtma etkisi altında ise 28.günde 2,5 MPa'ya kadar gerileyen dayanım değeri 400 gün sonunda 2,1 MPa'ya kadar düşmüştür. Sülfat etkisi altında bekletilen numunelerde ise etrenjit oluşumuna bağlı olduğu düşünülen dayanım artışları 400 gün sonunda 9,2 MPa dayanım elde edilmiştir.

Basınç dayanımları kıyaslandığında; $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik ortamda kür edilen numunelerin 1.günde gösterdiği 21,5 MPa dayanım ile kalsiyum alüminat çimentosunun erken dayanım kazanma özelliğini yitirdiği tespit edilmiştir. 400 gün sonunda bu dayanım değeri 35,5 MPa'ya ulaşmış olsa da beklenen özellikleri gösterememiştir. 50°C 'lik ön ısıtma etkisi ile dayanım değerleri 14 MPa'a kadar gerilemiş ve yukarıda bahsedildiği gibi gevrek görümlü yapısına istinaden kolayca parçalanarak ve neredeyse ufalanarak toz haline dönen zayıf bir malzeme yapısı tespit edilmiştir. Sülfat etkisi altında kür edilen numunelerde ise basınç dayanımı değerleri zamana bağlı olarak 41,5 MPa'dan 36,9 MPa'ya düşmüş ve bu kür koşulu altında da diğer serilere

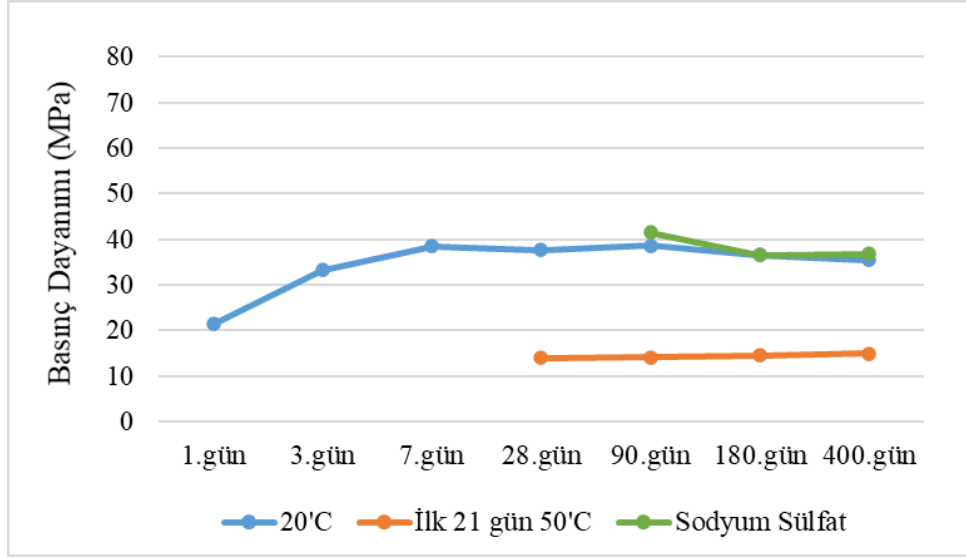
kıyasla zayıf bir dayanım göstermiştir (Şekil 5.33). PC katkı oranının %50 mertebelerinde kullanılması ile dayanıma olumsuz etki yaptığı literatür çalışmalarında da tespit edilmiştir (Gawlicki vd., 2010).



Şekil 5.31 %50 Portland katkılı KAC harç numuneleri



Şekil 5.32 %50 Portland katkılı KAC harç numunelerine ait eğilme dayanımları

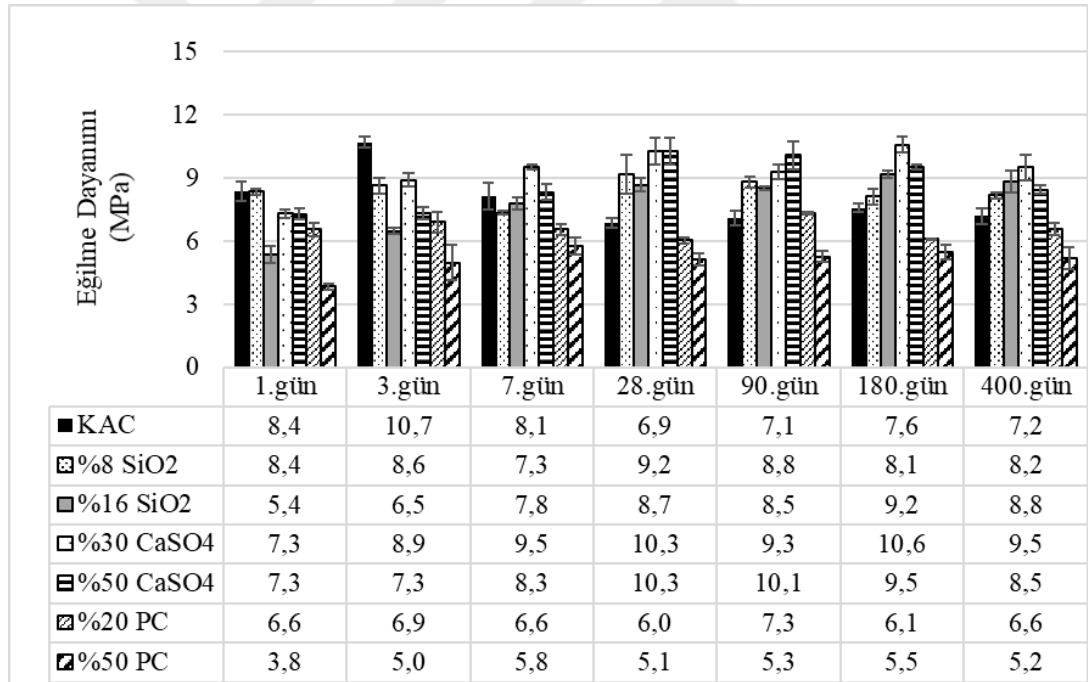


Şekil 5.33 %50 Portland katkılı KAC harç numunelerine ait basınç dayanımları

Literatür çalışmaları, sıcaklık değişimi ile faz yapısının değişmeyeceğini belirtmiş olmasına rağmen (Fentiman vd., 2014), farklı bir çalışmada sıcaklık değişimi ile 28.günden sonra dayanımda düşüşler görülmüştür (Yaman, 2019). Yapılan bu deneysel çalışmalar ile literatürdeki belirsizliğin önüne geçilmesi, farklı kür koşulları altında, katkılı harçları oluşturularak uzun dönemdeki dayanım gelişimini gözlemlemek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir.

20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen katkısız ve katkılı harçların zamana bağlı eğilme dayanımları sonuçlarına göre; Katkısız KAÇ harcının eğilme dayanımı, 3. güne kadar zamanla artmış ve sonraki yaşlarda kısmi azalma göstererek sabitlenmiştir. Katkısız KAÇ harcının 400. gündeki eğilme dayanımı 3. gündeki değerine göre %33 oranında daha düşük kalmıştır. SiO₂ ve CaSO₄ katkılı karışımlarının eğilme dayanımları, 28 güne kadar artış göstererek maksimum seviyelerine ulaşmıştır (9,2-10,3 MPa). Ancak kür süresi uzadıkça “%8 SiO₂”, “%30 CaSO₄” ve “%50 CaSO₄ katkılı karışımların eğilme dayanımlarında sırasıyla %11, %8 ve %18 mertebelerinde düşüşler görülmüştür. %16 SiO₂ karışımının 28 gündeki eğilme dayanımı 8,7 MPa seviyesine ulaşmış ve kür süresinin daha da artmasıyla düşüş olmadığı tespit edilmiştir. 400. gündeki katkılı karışımların eğilme dayanımları kıyaslandığında, katkı oranı arttıkça; SiO₂ katkılı karışımlarda %8 oranında artış

olurken, CaSO₄ katkılı karışımlarda %11 oranında düşüş olduğu belirlenmiştir. PC katkılı karışımlarda ise eğilme dayanım değerlerinin tüm seriler arasında en düşük değerler alan harç grubu olduğu gözlemlenmiştir. PC katkı oranının %50'ye çıkarılması ile birlikte ortalama 5 MPa olan dayanım değerleri ile SiO₂ ve CaSO₄ katkılı serilerin yaklaşık olarak yarısı kadar kalmıştır. Katkısız (KAC) ve katkılı karışımların (%8 SiO₂, %16 SiO₂, %30 CaSO₄, %50 CaSO₄, %20 PC ve %50 PC) 400. gündeki eğilme dayanımları kıyaslandığında, katkısız karışıma göre katkılı karışımların sırasıyla %14, %23, %32 ve %17 mertebelerinde daha yüksek değerlere sahip olduğu yalnızca %20 PC ve %50 PC katkılı serilerin sırasıyla %10 ve %25 daha düşük değerler aldığını belirlenmiştir. Öte yandan, genel olarak düşük katkılı CaSO₄ ve PC karışımlarının eğilme dayanımlarının yüksek katkılı karışımlarına oranla daha yüksek değerler aldığı görülmüştür (Şekil 5.34).



Şekil 5.34 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen harçların eğilme dayanımları

20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen katkısız ve katkılı harçların zamana göre basınç dayanımları Şekil 5.35'de verilmiştir. Katkısız KAC harcının basınç dayanımı 3. günde en yüksek değere ulaşmış ve sonrasında 180. güne kadar zamanla kademeli olarak azalarak sabitlenmiştir. KAC harcının 400. gündeki basınç dayanımı,

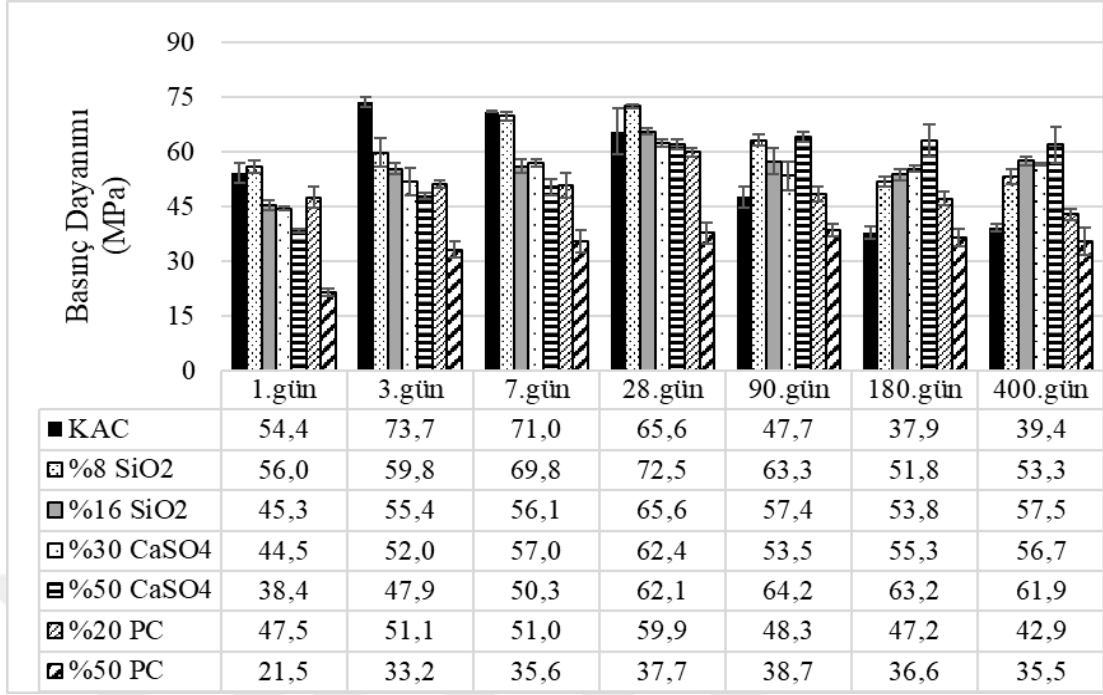
3. gündeki değerine göre %47 oranında düşüktür. PC katkısı kullanılarak oluşturulmuş karışımlar dışındaki diğer katkılı karışımlarının basınç dayanımları, 28 güne kadar sürekli artış göstererek 62-73 MPa seviyelerine çıkmıştır. Ancak kür süresi uzadıkça “%8 SiO₂”, “%16 SiO₂” ve “%30 CaSO₄” katkılı karışımların basınç dayanımlarında sırasıyla %27, %12 ve %9 mertebelerinde kısmi düşüşler görülmüştür. Ancak %50 CaSO₄ karışımının 28 gündeki basınç dayanımı 62 MPa seviyesine ulaşmış ve kür süresinin daha da artmasıyla düşüş göstermeden stabil kaldığı tespit edilmiştir. 400. gündeki katkılı karışımların basınç dayanımları dikkate alındığında, yüksek mineral katkılı karışımların (%16 SiO₂ ve %50 CaSO₄) düşük mineral katkılı karışımlara (%8 SiO₂ ve %30 CaSO₄) kıyasla, basınç dayanımı değeri %8-9 seviyesinde daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Katkisiz (KAC) ve katkılı karışımların (%8 SiO₂, %16 SiO₂, %30 CaSO₄, %50 CaSO₄, %20 PC ve %50 PC) 400. gündeki basınç dayanım kıyaslandığında, katkisiz karışıma göre katkılı karışımlar sırasıyla %35, %46, %44, %57 ve %7 mertebelerinde daha yüksek değerlere sahip olduğu yalnızca %50 PC karışımı seride %10 daha düşük dayanım değerleri gözlemlenmiştir.

Özetle mineral katkı türünden bağımsız olarak erken dönemde (28. güne kadar) düşük katkı oranlı karışımların basınç dayanımları daha yüksek iken, uzun dönemde (180. gün ve sonrası) yüksek katkılı karışımların basınç dayanımları daha yüksektir.

Katkısız KAC harcında uzun dönemde mekanik dayanımların düşmesine neden olan gözenek artışının ana nedeni; KAC’ın iki ana hidrasyon ürünü altıgen faz olan CAH₁₀ ve C₂AH₈’in uzun süreler boyunca kübik hidrogarnet fazına (C₃AH₆) dönüşüm reaksiyonlarıdır (Ukrainczyk,, Matusinović ve Šipušić, 2008). Buna göre; CAH₁₀’un C₃AH₆’ya dönüştürülmesi, hacmin yaklaşık %50’ye düşmesiyle sonuçlanırken, C₂AH₈’in kübik faza dönüştürülmesi, reaktanların orijinal hacminin yaklaşık %65’inde azalma ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle, dönüştürme işleminin en büyük etkisi, porozitedeki artış ve mekanik dayanımdaki azalmadır. Bu çalışmada KAC’a SiO₂ ve CaSO₄ eklenmesi, yarı kararlı fazlardan (CAH₁₀ ve C₂AH₈) kararlı fazlara (C₃AH₆ ve AH₃) dönüşümü azalttığı; ayrıca stratlingite (C₂ASH₈) ve etrenjit fazı oluşturarak KAC’ın uzun vadeli dayanımını koruyarak yapısal bütünlük açısından etkili olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, uzun dönemde (400. gün) özellikle %8 SiO₂

ve %50 CaSO₄ ilavesi ile oluşturulan katkıli harçlarda, stratlingite ve etrenjit oluşumuyla basınç dayanımı kaybının boyutu azalttığı düşünülmektedir.

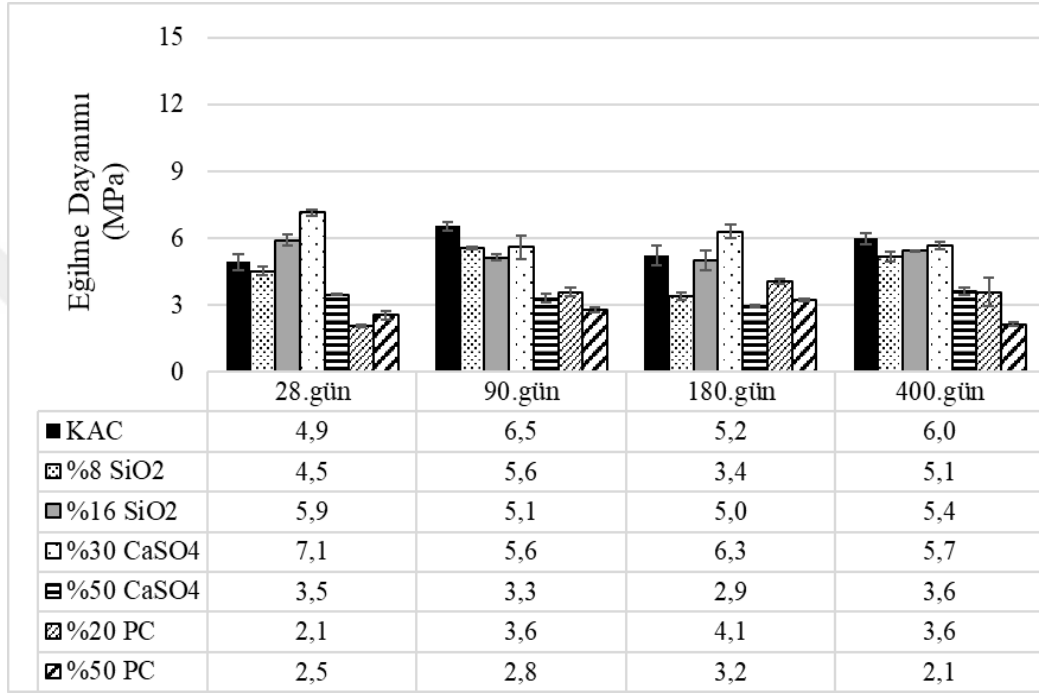
Literatürdeki bir çalışmada KAC'a %2, %4, %6 ve %8 oranlarında CaSO₄ eklenmesiyle ilk günlerde basınç dayanımlarının azalmasına rağmen uzun dönemde katkı oranının ile orantılı olarak dayanımın da arttığını rapor edilmiştir (Son vd., 2019). Yapılan başka bir çalışma ise, 28 gün hidrate edilen harçların basınç dayanımı, kalsiyum sülfat içeriği artışına bağlı olarak arttığını bildirmiştir (Bizzozero ve Scrivener, 2015). Zhang vd., (2018), CaSO₄ miktarının, KAC bazlı kendiliğinden yayılan harcın mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve CaSO₄ (hemihidrat) miktarı arttıkça hem eğilme hem de basınç dayanımının arttığını bildirmiştir. Diğer taraftan, az miktarda CaSO₄ kullanılması durumunda, tüm CaSO₄'lar KAÇ ile reaksiyona girip etrenjit oluşturmaktadır. Reaksiyona girmeyen mono-kalsiyum alüminat (CA) ile etrenjitin reaksiyonunda da mono-sülfo alüminat oluştuğu belirtilmiştir. Söz konusu reaksiyonların, gözeneklilikte artışa ve dayanımda bir azalmaya yol açtığı rapor edilmiştir (Torréns-Martín, Fernández-Carrasco ve Blanco-Varela, 2013). Bu nedenle, uygun CaSO₄ miktarının belirlenmesinin, KAÇ esaslı çimento esaslı malzemelerde uzun vadeli dayanıklılığın sağlanması için önemli bir kriter olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca önceki çalışmalarda, KAÇ'a silisli bir bağlayıcının eklenmesinin, muhtemelen stratlingite oluşumuna bağlı olarak, zaman içinde dayanımda istikrarlı bir gelişme sağladığı belirtilmiştir (Gosselin, 2009; Kirca vd, 2013; Mostafa vd., 2012). Mineral katkı kullanılan bir başka çalışmada Yang vd., (2019) KAÇ ile %0, %20, %40 ve %60 YFC ikamesi ile oluşturulan harçlarının basınç dayanımları, 365. güne kadar takip edilmiştir. YFC ile ikame edilen KAÇ harçlarının erken yaşlarda daha düşük bir dayanım gösterdiği, ancak tüm yaşlar için belirli bir kür rejiminde sürekli olarak arttığı ve dayanımda herhangi bir azalma göstermediği vurgulanmıştır. Özellikle, %40 YFC ikamesinde, 365 günde 58 MPa'ın üzerine olduğu ve bu değer, %0 YFC ikamesi ile yapılan harçların dayanımından (46 MPa) daha yüksek olduğu bildirilmiştir.



Şekil 5.35 20±5°C'lik laboratuvar ortamında bekletilen harçların basınç dayanımları

Ön ısıtma etkisi altında kür edilen harçların (İlk 21 gün 50°C) zamana bağlı eğilme ve basınç dayanımları sırasıyla Şekil 5.36 ve Şekil 5.37'de verilmiştir. Sıcaklığın ilk 21 günlük periyotta 50°C'lik etüvde sonraki günler 20±5°C'lik laboratuvar koşullarında bekletilen numunelerin eğilme dayanımlarına bakıldığında, katkısız KAC yapısının faz yapısının stabil duruma geldiği ve eğilme dayanım değerinin 5 ile 6 MPa arasında değişim gösterdiği görülmektedir. SiO₂ katkısı eklenmesi ile birlikte eğilme dayanımında zamana bağlı bir değişim görülmemiş ve katkısız harç numunesine yakın dayanım değerleri aldığı görülmüştür. %30 CaSO₄ katkı ilavesi ile 28.günde 7,1 MPa ile numuneler arasındaki en yüksek eğilme dayanım değeri elde edilmiş, zamana bağlı olarak 400.günde 5,7 MPa değerine gerilemiştir. CaSO₄ oranının artması ile eğilme dayanımı 28.günden 400.güne olan süreçte ortalama 3,5 MPa değerlerinde kalmıştır. Bu durum CaSO₄'lü örneklerde katkı oranı artışı ile eğilme dayanımı arasında ters orantı olduğunu göstermiştir. %20 PC ilavesi ile 28.günde 2,1 MPa olan dayanım değeri 400.güne kadar yaklaşık %80 oranında dayanım kazanıp 3,7 MPa değerine kadar artmasına rağmen istenilen dayanım değerine ulaşamamıştır. %50 PC katkılı serilerde ise 28.günde 2,5 MPa değerlerinde başlayan dayanım değeri 400.gün sonunda 2,1 MPa'ya kadar düşerek tüm seriler arasında en zayıf dayanım değerini

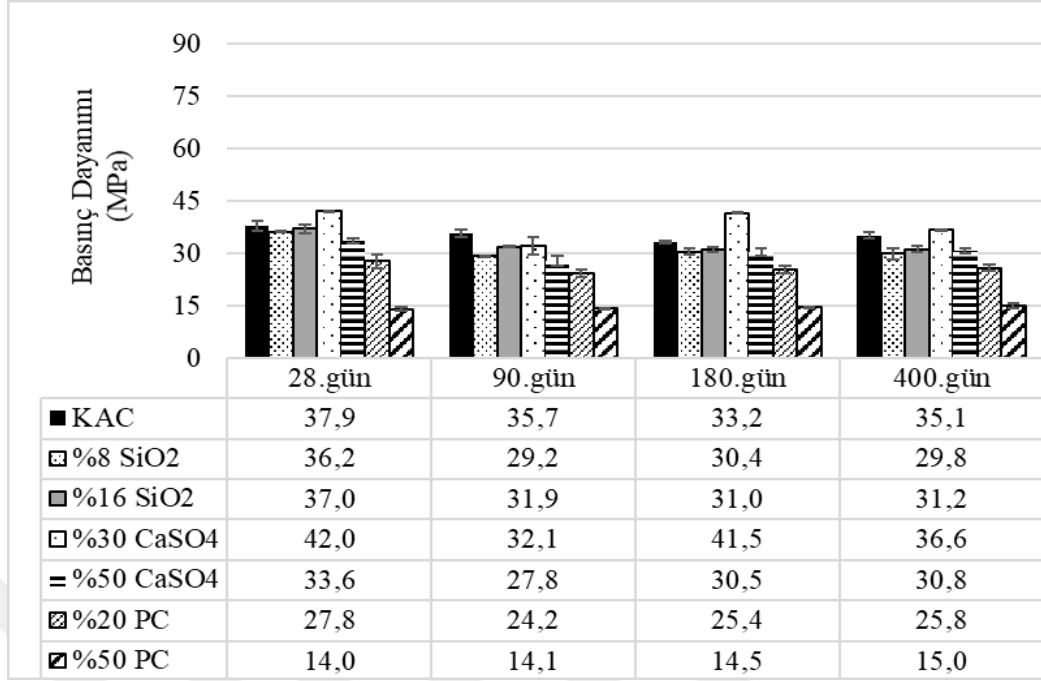
göstermiştir. Özetle ön ısıtma etkisi altında incelenen numunelerin 400.gündeki eğilme dayanımları kıyaslandığında tüm serilerin katkısız KAC numunesinden daha düşük değerler aldığı; katkılı seriler arasında en iyi dayanım değerine %30 CaSO₄ katkılı seride, en zayıf eğilme dayanım değerinin ise %50 PC katkılı seride olduğu görülmüştür.



Şekil 5.36 İlk 21 gün 50°C’de bekleyen katkısız ve katkılı harçların eğilme dayanımları

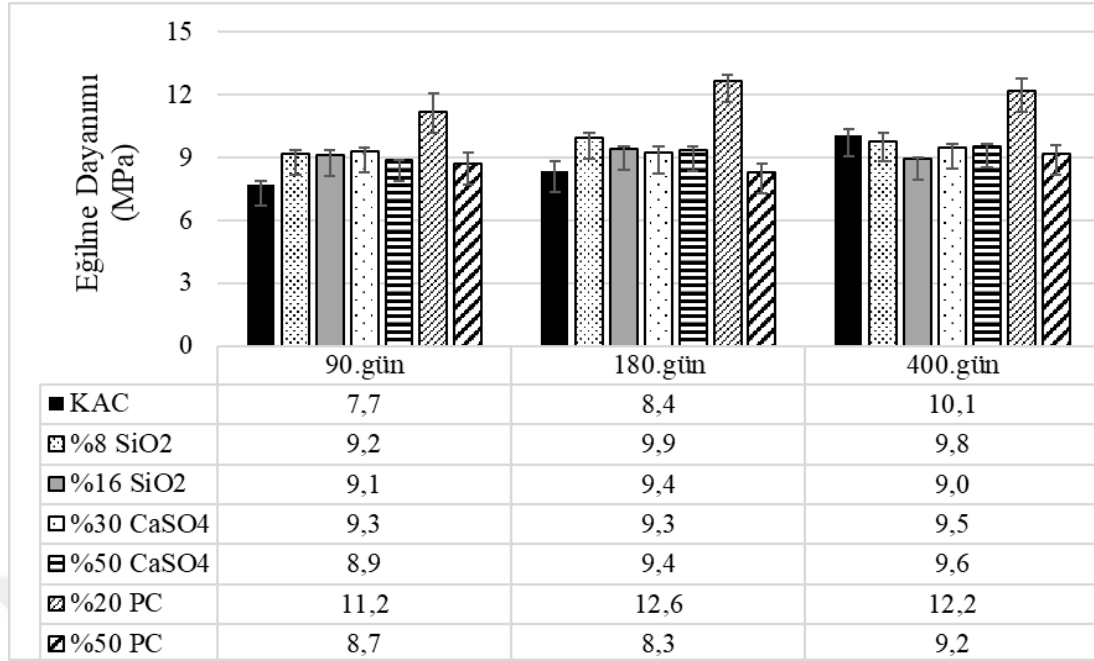
Basınç dayanımları arasında kıyaslama yapıldığında (Şekil 5.37); Katkısız KAC numunelerinde 28.günde 37,9 MPa olan dayanım değerinin 400.günde 35,1 MPa’ya değerinde kaldığı görülmüştür. Bu durum metastabil fazların ilk 21 gün içinde stabil hale geldiğinin göstergesi olarak kabul edilebilmektedir. Stabil fazların oluşmasının ardından 21 gün sonra sıcaklığın tekrar 20±5°C’lik laboratuvar koşullarına alınması ile dayanım değerinde belirgin bir farklılık olmaması faz yapısında tekrar bir bozulma veya ikinci bir reaksiyon meydana getirmediğini göstermektedir. %8 SiO₂ ilavesi ile 28.günde 36,2 MPa olan basınç dayanımı %18’e yakın dayanım azalması ile 400.günde 29,8 MPa’ya kadar gerilemiştir. SiO₂ katkı oranının artması 28.gün dayanımında belirgin bir değişiklik görülmemiş olup 400.günde 31,2 MPa değeri ile kısmi iyileşme sağlamıştır. SiO₂ ilavesi ile oluşan stratlingite fazının kür sıcaklığının

50°C'ye alınması ile birlikte yerini C_3AH_6 fazına bıraktığı ve buna bağlı olarak dayanımda düşüşe sebebiyet verdiği öngörülmektedir (Santacruz vd., 2016). %30 $CaSO_4$ ilavesi 28.günde tüm seriler arasında ön ısıtma etkisine karşı 42 MPa ile en iyi dayanım değeri veren numune olmuştur. Zamana bağlı %10 değer kaybına uğradığı 36,6 MPa değerine kadar gerilemesine rağmen tüm seriler arasındaki en yüksek 400.gün dayanım değerine ulaşmıştır. Ön ısıtma etkisi altında $CaSO_4$ katkı oranının %50'ye çıkarılması basınç dayanımlarında ters yönde etki etmiştir ve 28.gündeki dayanımını 33,6 MPa'ya kadar düşürmüştür. $CaSO_4$ oranındaki artışın etrenjit faz oluşumunu arttırmasına rağmen 50°C'lik kür etkisi altında etrenjit faz yapısında bozulmalar ve bunun yanında diğer stabil faz yapılarının (C_3AH_6 ve AH_3) oluşumu dayanımda meydana gelen düşüşün nedeni olarak gösterilebilir. PC katkısı tüm seriler arasında en olumsuz dayanım sonucu veren seri olmakla birlikte, %20 PC ilavesi ile ortalama 25 MPa değerinde sabit seyreden dayanımın, katkı oranının %50'ye çıkarılması ile birlikte 14 MPa'a kadar düştüğü ve 28 günlük ile 400 günlük numuneler arasında sıcaklık değişiminden etkilenerek en olumsuz dayanım gösteren seri olduğu tespit edilmiştir. Özetle; katkısız ve katkılı harçlar arasında 400.gün sonunda kıyaslama yapıldığında ön ısıtma etkisi altında en iyi dayanım veren örnekler sırası ile %30 $CaSO_4$, katkısız KAC, %16 SiO_2 , %50 $CaSO_4$, %8 SiO_2 , %20 PC ve %50 PC olarak tespit edilmiştir. Kür sıcaklığındaki artışın, katkılı numunelerde stratlingite ve etrenjit fazlarının koruyucu stabil etkisini azaltarak bunun yanında C_3AH_6 ve AH_3 ürünlerini de meydana getirdiği ve bu bağlamda düşük basınç değerleri ile karşılaşıldığı öngörülmektedir.



Şekil 5.37 İlk 21 gün 50°C’de bekleyen katkısız ve katkılı harçların basınç dayanımları

50 g/lit konsantrasyonlu Na_2SO_4 çözeltisinde bekleyen numuneler üzerinde yapılan eğilme ve basınç deneylerine Şekil 5.38 ve Şekil 5.39’da yer verilmiştir. Katkısız numunede 90.günde 7,7 MPa olan basınç dayanımı zaman ile birlikte %35’ye yakın dayanım kazanarak 10,1 MPa kadar çıkmıştır. SiO_2 ve CaSO_4 ilaveleri ile 90.günde ortalama 9.1 MPa değerler ile katkısız KAC’a göre daha iyi dayanım görülmüş ve 400.güne kadar bu değerler stabil yapısını korumuştur. %20 PC ilavesi tüm seriler arasında 11,2 MPa olan eğilme dayanımı yaklaşık %8 oranında değer kazanarak 12,2 MPa’ya kadar çıkmıştır ve tüm seriler arasında en iyi eğilme dayanımını göstermiştir. PC katkısının %50’ye çıkarılması ile 8,7 MPa’ya gerileyen 90 günlük dayanım değeri 400.günde 9,2 MPa’ya ulaşmıştır. Genel olarak bakıldığında sodyum sülfat çözeltisinde bekletilen numuneler arasında benzer oranlar görülmekte olup %20 PC ilavesi ile oluşturulmuş harçların 400 günlük periyotta en iyi sonuç veren seri olduğu tespit edilmiştir.



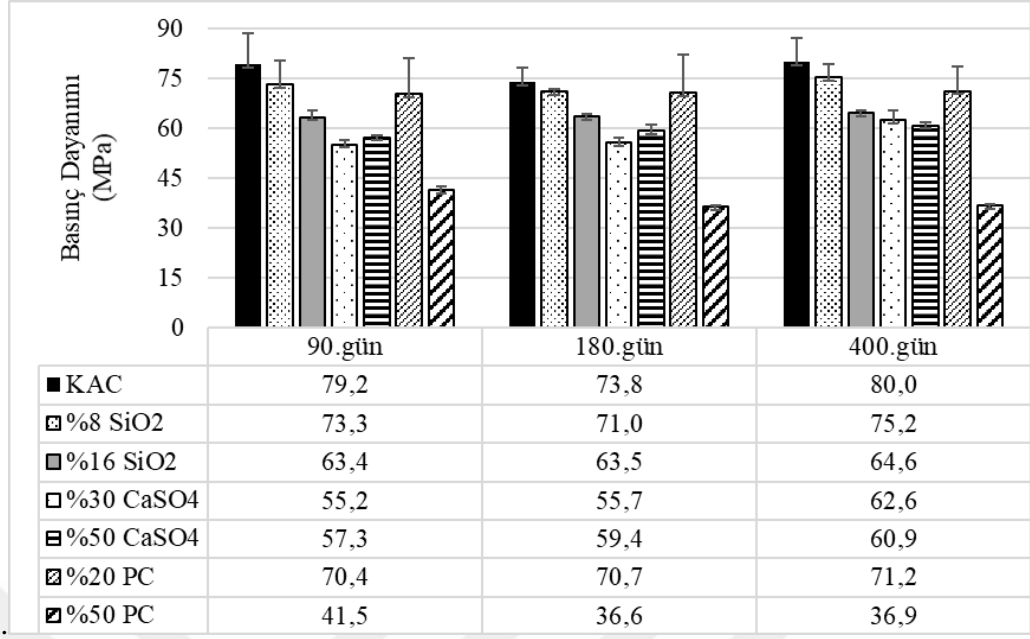
Şekil 5.38 Sülfat çözeltisinde bekleyen katkısız ve katkılı harçların eğilme dayanımları

Sülfat etkisinin numunelerin basınç dayanımları üzerindeki etkisi incelendiğinde; katkısız KAC serisinin 79,2 MPa'dan başlayarak zaman ile birlikte 80 MPa'a kadar ulaşan dayanım değeri ile tüm seriler arasında en iyi dayanım sonucu veren harç numunesi olduğu tespit edilmiştir. Sodyum sülfatın, kalsiyum alüminat çimentosunun hidrasyon reaksiyonlarını hızlandırması (Lambaret, 2005; Mostafa vd., 2012); ve kalsiyum alüminat çimentosunun bünyesinde C₃A ve CH fazlarını bulundurmaması ve buna bağlı olarak sülfat saldırısına karşı dayanıklı çimento tipi olarak kabul edilmesi (Skalny vd., 2002; Tuyan vd., 2020) basınç deneylerinde elde edilen sonuçlar ile de ispatlanmıştır. Ayrıca, Dunster ve Holton (2001), katkısız KAC'ın sülfat saldırısına maruz kaldığı yerde gehlenitin (C₂AS) hidrasyonu yoluyla stratlingite oluşumuna neden olduğunu iddia etmektedir. Düşük mukavemetli kararlı C₃AH₆'nın yüksek mukavemetli kararlı stratlingite ile kısmen yer değiştirmesi dayanıma katkı sağladığını göstermektedir. %8 SiO₂ ilavesi ile elde edilen harçlarda 73,3 MPa olan dayanımın zaman ile 75,2 MPa değerine ulaşarak uzun dönemde stabilitesini koruduğu tespit edilmiş olup; katkı oranının %16'ya çıkarılması ile birlikte %8 katkılı seriye oranla dayanım değerlerinde %15'e yakın kayıp gözlemlenmiştir. Sodyum iyonlarının varlığı stratlingite oluşumu için gerekli olan silis iyonlarının çözülmesini hızlandırarak (Xu, Wu, Röbler, Wang ve Ludwig, 2017) ve stratlingite oluşumuna bağlı olarak dayanımda

stabilizasyon sağlanmasına yardımcı olmaktadır. %30 CaSO₄ katkılı harç numunelerde 55,2 MPa olan basınç dayanımı zamana bağlı %12 artış göstererek doğrusal bir gelişim izlemiştir. Katkı oranının %50'ye çıkarılması ile birlikte 90.günden 400.güne kadar stabil yapı muhafaza edilmiş ve kısmi artışlarla 400.günde 60,9 MPa değerini almıştır. %20 PC katkılı serilerde ise 70.4 MPa değerlerine kadar ulaşan dayanım değerlerinin stabil kaldığı görünmesine rağmen, katkı oranının %50'ye çıkarılması ile birlikte dayanım değerlerinde %40 ile %50 arasında değişen dayanım kayıpları tespit edilmiştir. %20 PC'li sistemlerde hidrate ürün bakımından ağırlıklı olarak CAH₁₀ ve C₂AH₈ fazlarının oluşumuna bağlı olarak (Gu vd., 1997) korunan dayanım değerleri, %50 PC'li sistemlerde C₃A ve CH oranlarında artışına bağlı olarak etrenjit ve alçıtaşı oluşumunun genişleme ile birlikte çatlamaya yol açmasına bağlı olarak mukavemet kayıplarına sebebiyet vermektedir. Ayrıca bu karışımlarda meydana gelen yapışma ve mukavemet kaybı, sülfat saldırısının göstergesidir (Lamberet, 2005).

Monteiro, Roesler, Kurtis ve Harvey (2000) tarafından yapılan bir çalışmada; katkı ilavesi yapılmamış KAC'ın, KAC-PC karışımlarından daha iyi sülfat direnci performansı sergilediğini vurgulamıştır. KAC hamuru pH'ın 7.2'de tutulduğu %4'lük bir Na₂SO₄ çözeltisine maruz kalmadan önceki 7. gün basınç dayanımlarına kıyasla, maruz kaldıktan sonraki 28. ve 63. günlerdeki basınç dayanımlarında sırasıyla, %60 ve %30 mertebelerinde artış olduğu bildirmiştir.

Genel olarak bakıldığında; sodyum sülfat çözeltisinde kür edilen numunelerde %50 PC katkılı seri hariç, 90 günden 400 güne kadar olan süreçte dayanımda stabil ve kısmi olarak gelişen dayanım değerlerine rastlanılmıştır. Serilerin 400 günlük dayanımları arasında kıyaslama yapıldığında ise; katkisiz KAC'ın en yüksek dayanım değerine ulaştığı ve sırası ile %8 SiO₂, %20 PC, %16 SiO₂, %30 CaSO₄, %50 CaSO₄ serilerinin en iyi dayanım sonucu verdiği görülmektedir.

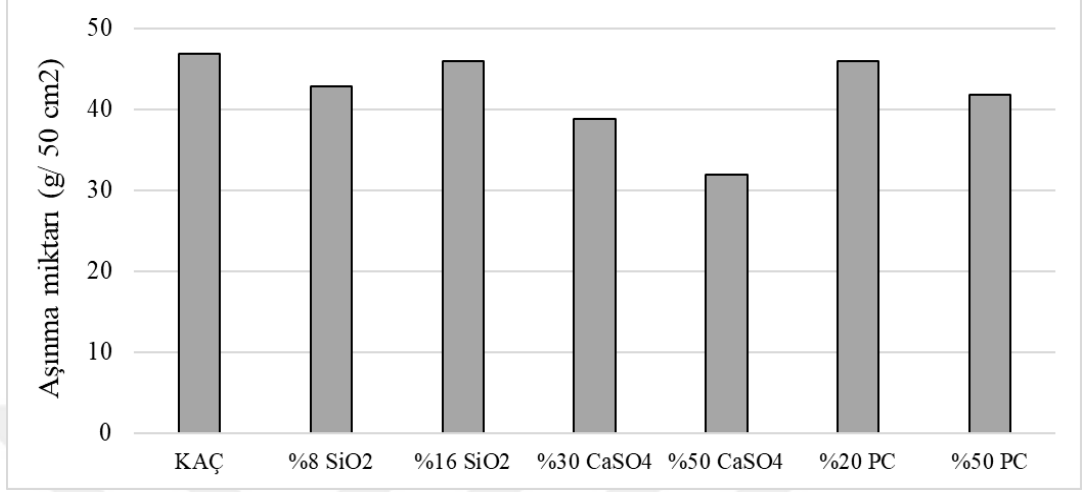


Şekil 5.39 Sülfat çözeltisinde bekleyen katkısız ve katkılı harçların basınç dayanımları

5.2.2 Aşınmaya Karşı Dayanıklılık

28 günlük kür işleminden sonra gerçekleştirilen aşınma deneyi sonuçları, aşınma miktarları ($\text{g}/50 \text{ cm}^2$) cinsinden Şekil 5.40'da sunulmuştur. Buna göre KAC harcına kıyasla, katkı türü ve oranlarının sonuçlar üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. %30 ve %50 oranlarında CaSO_4 katkısı kullanılarak oluşturulan karışımlar, %8 ve %16 SiO_2 kullanılarak oluşturulan karışımlardan daha az aşınma kaybına uğramıştır. Öte yandan katkı dozajı artışıyla; SiO_2 katkılı karışımlarda aşınma miktarı artarken, CaSO_4 katkılı karışımlarda azalmaktadır. KAC karışımına kıyasla, %16 SiO_2 ve %50 CaSO_4 katkılı karışımların aşınma kaybı değerleri sırasıyla, %9 ve %32 daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar KAC karışımına kıyasla katkılı karışımların, daha kuvvetli agrega-bağlayıcı ara yüzey özelliklerine sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Diğer ifadeyle; katkılı karışımlardaki agrega tanecikleri, bağlayıcı tarafından daha iyi sarılmış olan harç bünyesinden kolayca sökülmemektedir. Atış (2002), mineral katkı kullanımı ile çimento matrisi-agrega geçiş bölgesinin güçlendiği ve böylece daha iyi aşınma direncinin oluştuğunu bildirmiştir. Febin vd. (2019) geçirimsizlikteki düşüş ile aşınma direncinde artış olduğunu belirtmiştir. KAC'a kıyasla, SiO_2 ve CaSO_4 katkıların daha küçük tane boyutları (daha yüksek özgül yüzey alanı (Bölüm 4.3)),

boşluklar için dolgu etkisi oluşturduğu ve böylece gözenekliliği düşürerek katkı harçların aşınma direncinin arttığı düşünülmektedir.



Şekil 5.40 Numunelerin aşınma değerlerinin kıyaslanması

Bu çalışmadaki ile aynı aşınma deneyi standartı (TS 699, TS 2824, EN 1338) ve Portland çimentosu (PC) kullanılarak benzer karışım oranları ile gerçekleştirilen çalışmada, aşınma kaybı değerlerinin 23 g/ 50 cm² (basınç dayanımı 49 MPa) (Karahana, Atış ve Arı, 2011) olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Felekoğlu vd. (2007) tarafından benzer karışım oranlarında PÇ ve %2 çelik lifli kendiliğinden yerleşen harcın (basınç dayanımı 48 MPa) aşınma kaybı değeri 37 g/ 50 cm² olarak bildirilmiştir. PC ve iri agrega kullanılan beton karışımlarda aşınma kaybı 27 g/50 cm² (basınç dayanımı 37 MPa) (Kandemir, 2005) ve 57 g/ 50 cm² (basınç dayanımı 65 MPa) (Karpuz ve Akpınar, 2009) olarak rapor edilmiştir.

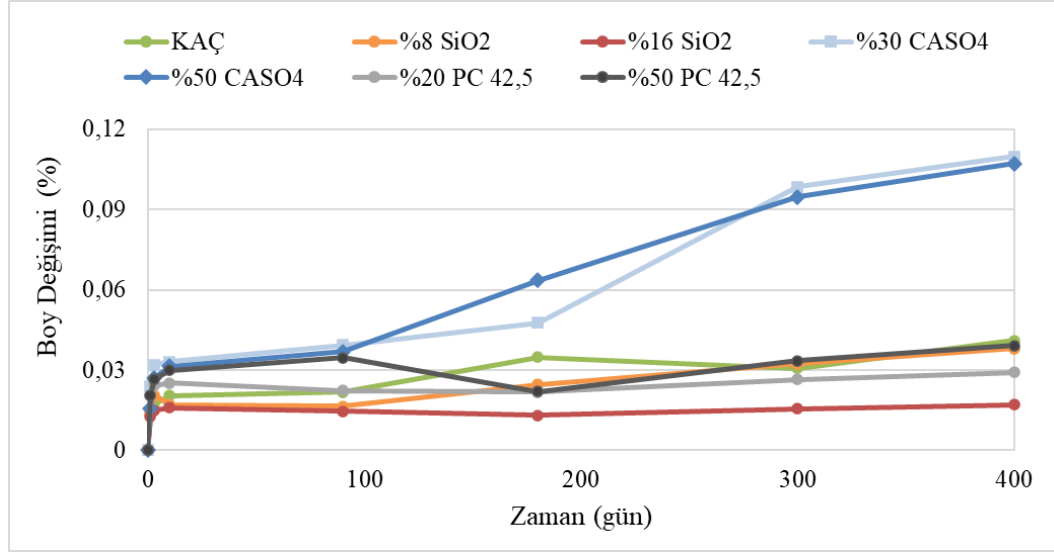
Türedi, Keskin ve Keskin, (2020) tarafından KAC'ın alçı ve silis dumanı ikamesiyle üretilen harçların 28. gündeki ASTM C944-99'e göre aşınma dirençleri belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre; katkısız KAÇ, %2 alçı, %4 alçı, %8 alçı, %5 silis dumanı ve %10 silis dumanlı harçların aşınma miktarı oranları sırasıyla 1, 0.46, 0.39, 0.35, 0.36 ve 0.26 olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, alçı ve silis dumanı kullanımının aşınma direncini arttırdığı ve alçıya kıyasla silis dumanın aşınma direncini arttırmada daha etkili olduğu vurgulanmıştır. Literatürdeki sonuçların

(Türedi vd., 2020), bu çalışma kapsamındaki sonuçlar ile paralellik gösterdiği, ancak mineral katkıların kullanım oranlarındaki farklılıklar nedeniyle aşınma direncini oranlarının farklılık gösterebileceği düşünülmektedir.

5.2.3 Boy Değişimi Ölçümleri

Kalsiyum alüminat çimentosu özelliği gereği büzülme kontrolü için kullanılan çimento tipidir. Eklenen katkı ile birlikte elde edilen harçlarda bu özelliğin kontrol altında olup olmadığını incelemek üzere numuneler Na_2SO_4 çözeltisinde bekletilerek ile meydana gelecek genişleme ve büzülme davranışları incelenmiştir. Karışımların 50 g/lt konsantrasyondaki Na_2SO_4 çözeltisinde 400 gün bekletilmesi sonucunda katkısız ve katkılı harçlarda meydana boy değişimi oranları Şekil 5.41’de verilmiştir.

Kalsiyum alüminat çimentosunun faz yapısından kaynaklı olarak genleşmeler, Portland çimentosu esaslı harçlar kadar fazla çıkmamıştır. Kalsiyum alüminat çimentosunun içeriğinde C_3A ve CH fazları bulunmadığı için sülfat etkisi ile oluşabilecek büyük çapta genleşmeler meydana gelmemektedir. Tüm harçlarda gözlemlenen boy değişimlerinin genleşme şeklinde olduğu belirlenmiştir. Katkısız numunede genleşme seviyeleri %0,03 mertebelerindedir. En az boy değişimini SiO_2 katkılı harçlarda görülürken, en yüksek değerlerin CaSO_4 katkılı harçlarda görülmüş olup, 400 gün sonunda %0,1’in üstüne çıkmıştır. Literatürdeki çalışmalar da bu sonucu destekleyici niteliğindedir. CaSO_4 katkılı numunelerde meydana gelen genleşmenin sebebi; hidratasyon sonucu oluşan ve sülfat çözeltisinin de etkisiyle meydana gelen etrenjit fazlarından kaynaklandığı söylenebilmektedir. Etrenjit fazının literatürde de belirtildiği üzere %30 ve %50 katkı oranlarında yoğun oluşumu gözlemlendiği (Fentiman vd., 2014) ve bu fazın literatürde belirtildiği üzere hacim artışı meydana getirmesinden dolayı genleşmeye sebebiyet vermesi kaçınılmazdır (Scrivener ve Capmas, 2003). Diğer serilerde etrenjit gibi genleşmeye neden olan fazların oluşmamasından dolayı genleşme miktarları katkısız kalsiyum alüminat çimentosu ile eşdeğer aralıkta kalmıştır. 400 gündeki sonuçlara göre, karışımlar arasında en iyi sonucu SiO_2 katkılı seri verirken, katkı oranı arttıkça boy değişiminin bir miktar daha düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.41 Katkısız ve katkılı harçların boy değişimleri

5.3 Mikroyapı İncelemeleri ile İlgili Çalışmalar

5.3.1 XRD Analizi

Laboratuvarda hava koşullarında ($20\pm 5^\circ\text{C}$) 28 ve 400 gün kürlenmiş harç numunelerinin X-ışını toz kırınım analizleri Şekil 5.42'te verilmiştir. 21 gün 50°C 'de ön ısıtmaya tabi tutulan numunelerin 28 ve 400 günlük örnekleri de karşılaştırma amacıyla aynı grafiğe dahil edilmiştir. Kalker esaslı ince agregaların varlığından dolayı, kalsit pik yoğunlukları (A ile işaretlenmiştir) tüm yaşlar ve kür koşulları için baskın şekilde görülmüştür. KAC'ın hidrasyon ve dönüşüm reaksiyonlarının göstergeleri olarak kullanılabilen yarı kararlı ve kararlı hidratların pik yoğunluklarının, ince agreganın varlığından dolayı baskılanmış olduğu düşünülmektedir.

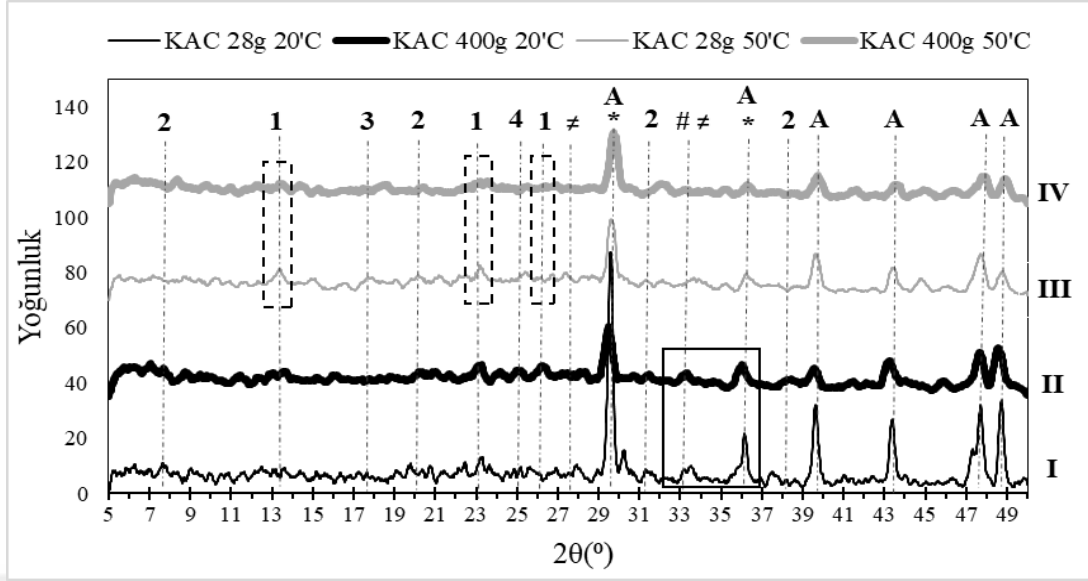
Sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^\circ\text{C}$) kürlenmiş 28 günlük katkısız KAC numuneleri (Şekil 5.42-I): Hidrate olmamış CA, C_4AF ve C_2AS fazları, 28 günlük numunelerin X-ışını grafiğinde halen görülebilmekte olup sırasıyla *, # ve ≠ işaretleri ile simgelenmektedir. Alüminat fazlarının hidrasyonunu gösteren metastabil (yarı kararlı) CAH_{10} ve C_2AH_8 'in fazlarının pikleri, 28 gün boyunca laboratuvar ortamında kürlenmiş ($20\pm 5^\circ\text{C}$) numunelerde net bir şekilde görülebilmiştir. Buna bağlı olarak yarı

kararlı fazların oluşmadığı iddia edilebilir. Fakat, sürekli olarak $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ hava ortamında kürlenen numunelerin 28 günlük basınç dayanımı değerinin 65,6 MPa olması, yarı kararlı fazların oluşmaması iddiası ile uyumsuzdur. Susuz ortamda kürlenmenin, yarı kararlı hidratların mikro kristallik derecesini değiştirebildiği ve dolayısıyla XRD kırınım modeli ile ayırt etmeyi zorlaştırabildiği görüşüne istinaden bu piklerin görülemediği sonucuna varılmıştır. Benzer bulgular El Hafiane vd. (2014), yaptığı çalışmada görülmüş olup, havada kürlenen KAC numunelerinin XRD piklerinde mikro-kristalin hidratlar tespit edilememiştir. Bu bağlamda yarı kararlı hidratların varlığını doğrulamak üzere DTA/TGA ve SEM/EDS analizlerinden de faydalanılma yoluna gidilmiştir. Aynı durum, kararlı hidratlar C_3AH_6 ve AH_3 'ün dönüşüm reaksiyonuna bağlı saptanabilirliği için de geçerli olmuştur, Sürekli olarak $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ kürlenen numunelerin basınç dayanımının 3. günde (73,7 MPa) maksimum değere ulaşması ve 28.günden itibaren 65,6 MPa'ya düşmesi ile yarı kararlı hidratların kararlı hidratlara dönüşüm olasılığını destekler niteliktedir. Özetle, hem yarı kararlı hem de kararlı alüminat hidratların oluşumuna rağmen, hidratların hava kürü ortamına bağlı olarak zayıf kristalleşmesi nedeniyle XRD yöntemiyle net bir şekilde gözlenmesi mümkün olamamıştır.

Sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$) kürlenen 400 günlük katkısız KAC numuneleri (Şekil 5.42-II): Yaşlanmayla birlikte hidrate olmamış CA, C_4AF ve C_2AS fazlarının yoğunluğu zayıflamıştır (Şekil 5.42'de düz çizgili dikdörtgen). Bu durum, alüminatların hidratasyonunun 400 gün içinde ilerlediği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, numunelerin 400 günlük basınç dayanımı 39.4 MPa'ya düştüğünden, yarı kararlı fazların devam eden hidratasyonuna ek olarak, uzun vadede oda sıcaklığında bile dönüşüm reaksiyonlarının zamana bağlı olarak gerçekleştiği görülmektedir (Lamberet, 2005). Dönüşüm reaksiyonlarını ispatlar nitelikte 28.günden 400.güne kadar %40'lık bir basınç dayanımı kaybı tespit edilmiştir. Zayıf kristalleşme nedeniyle 400 günlük sürekli laboratuvar ortamında kürlenme koşullarından ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$) sonra hem yarı kararlı (Şekil 5.42: 1 ve 2) hem de kararlı (Şekil 5.42: 3 ve 4) hidratlar için zayıf da olsa ilgili açılarda pikler kaydedilmiştir.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük katkısız KAC numuneleri (Şekil 5.42-III): 50°C'de ön ısıtmanın amacı, başlangıçta oluşan yarı kararlı hidratları hızlı bir şekilde kararlı hidratlara dönüştürülmesini sağlamaktır; bu bağlamda alüminat hidratların stabilizasyonu sağlanarak, uzun vadeli stabil mukavemet elde etmek hedeflenmiştir. Bununla birlikte, erken hidratasyon dönemlerinde ısıtmaya bağlı meydana gelen şiddetli bir kuruma etkisi, katkısız KAC harçlarının 28 günlük mukavemetini önemli ölçüde düşürmüştür (37,9 MPa'ya). Hidratlanmamış alüminat fazlarının pik yoğunlukları daha da azalmış ve C₄AF ve C₂AS yoğunlukları neredeyse kaybolmuştur (Şekil 5.42). Isıtmaya bağlı kurutma kürlenmesinin XRD grafiğinde bir önceki bölümde tartışıldığı gibi zayıf pik yoğunlukları sergilemesinden dolayı doğrudan değerlendirilememesine rağmen, dönüşüm reaksiyonlarını hızlandırabildiği düşünülmektedir. Bu durum basınç dayanım değerleri ile görülmekte olup, DTA-TGA ve SEM-EDS yöntemleri ile de değerlendirilmiştir.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 400 günlük katkısız KAC numuneleri (Şekil 5.42-IV): 21 gün boyunca ön ısıtmaya tabi tutulmuş ve sonraki süreçte oda sıcaklığında toplam 400 gün kürlenmiş numunelerin XRD grafikleri Şekil 5.42-IV diyagramında verilmiştir. Yaşlanma ile birlikte hidrate olmamış fazların pik yoğunlukları neredeyse kaybolmuş ve CAH₁₀'un pik yoğunlukları azalmıştır (Şekil 5.42-IV: kesik çizgili dikdörtgenler). Ön ısıtmaya tabi tutulmuş numunelerin basınç dayanımı 400 günün sonunda 35.1 MPa olmuştur. Bu değer, 28 günden sonra hidratasyon ve dönüşüm reaksiyonlarının dengelenen bir hale gelmesi nedeniyle 28. günde ölçülen değerden biraz daha düşük olduğu düşünülmektedir. Bu sonuç, katkısız KAC numunelerinde belirli zaman sonra görülmesi kaçınılmaz olan dayanım sorununun bir ön ısıtma işlemi uygulanarak uzun dönemli stabilize edilebileceğini ancak başlangıçta dayanım kaybının yaşanacağını göstermektedir.



Şekil 5.42 Katkısız KAC numunelerin 28 günlük ve 400 günlük XRD analizleri (A: kalker kökenli agrega, *: CA, #: C₄AF, ≠: C₂AS, 1: CAH₁₀, 2: C₂AH₈, 3: C₃AH₆, 4: AH₃)

Sürekli laboratuvar ortamında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük %16 mikrosilis katkı KAC numuneleri (Şekil 5.43-I): 28 günlük sürekli laboratuvar ortamında küretilen mikrosilis katkı KAC harcının XRD grafikleri Şekil 5.43-I (en alt diyagram)'da sunulmuştur. Katkısız KAC harcına benzer şekilde, agreganın pik yoğunlukları baskındır. CA, C₄AF ve C₂AS gibi hidrate olmamış fazlar zayıf yoğunluklarına rağmen 28 günlük numunelerin kırınım modelinde pik yoğunlukları daha belirgindir (Şekil 5.43-I'deki dikdörtgen). Hidratlı fazlar açısından bakıldığında, CAH₁₀ ve C₂AH₈ yarı kararlı fazlarının tepe yoğunlukları zayıf ama görülebilir. Bunun nedenini iki şekilde açıklamak mümkündür: Birincisi, kuruma nedeniyle CAH₁₀ ve C₂AH₈'in zayıf kristalleşmesidir, bu da söz konusu kristallerin XRD analizi ile tespitini güçleştirmektedir. İkinci olarak, ortamdaki mikrosilis varlığı, C₂AH₈ ve özellikle C₃AH₆ gibi kristalli hidratların oluşumunu etkilemektedir (Son vd., 2018). Şekil 5.42-I ve Şekil 5.43-I karşılaştırıldığında, mikrosilis KAC ile karıştırıldığında C₃AH₆'nın tamamen kaybolduğu ve zayıf ama görünür olan C₂AH₈'in (stratlingite) (Şekil 5.43, 5 no'lu faz) tepe yoğunluklarının oluştuğu tespit edilmiştir. Zayıf yoğunluk, nispeten kuru koşullarda oluşan C₂AH₈'in zayıf kristalleşmesine bağlanabilir (Mercury, Turrillas, De Aza ve Pena, 2006; Wang vd., 2018). Benzer

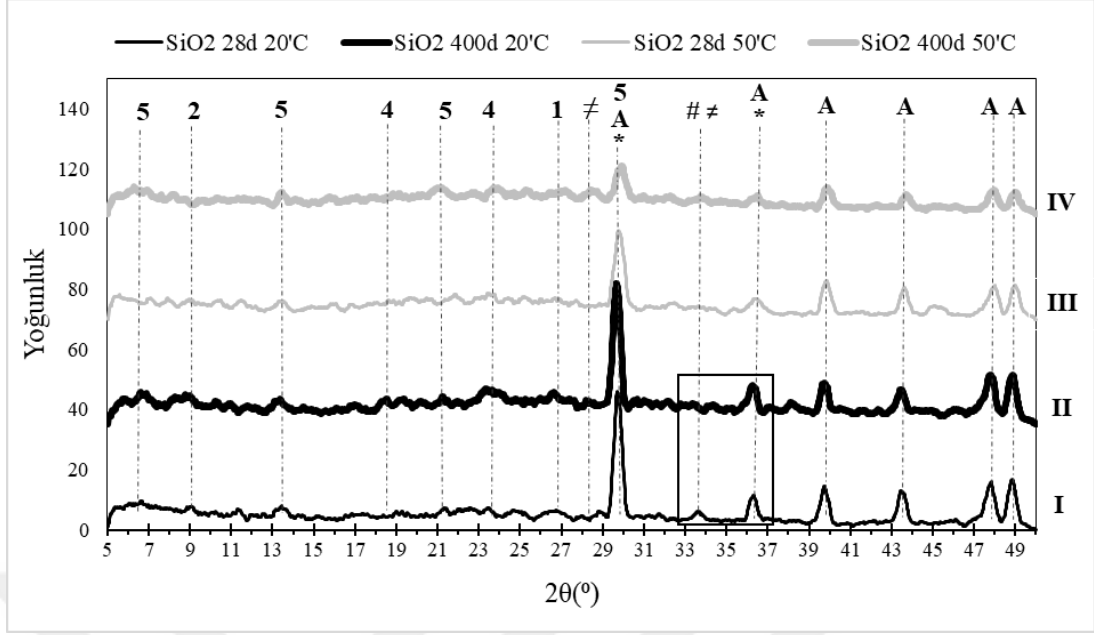
gözlemler yakın zamanda Şengül ve Erdoğan tarafından yapılan çalışmada bildirilmiştir (Şengül ve Erdoğan, 2021).

20±5°C'de %16 mikrosilis ile kürlenmiş harç numunelerinin basınç dayanımı 28 günde 65 MPa'dır. Midgley (1976), mikrosilisin, mukavemet gelişimini iyileştirebilecek stratlingite fazının oluşumunu sağladığını bildirmiştir. Xi, Siemer ve Scheetz, (1997) ayrıca mikrosilisin KAC çimento hamurunda yoğun bir matris yapısının oluşumunu desteklediğini tespit etmiştir. 28. günde katkısız KAC ve %16 mikrosilis katkılı harçlar arasında önemli bir dayanım farkının olmaması, stratlingite oluşumunun dayanım üzerindeki olumlu rolü ile ilişkili olduğu söylenebilir. 28. günde kararsız hidratin kararlı fazlara dönüşmesinin basınç dayanımındaki olumsuz rolü ile stratlingite oluşumunun olumlu rolünün dengelendiği görülmektedir.

Sürekli laboratuvar ortamında (20±5°C) kürlenmiş 400 günlük %16 mikrosilis katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.43-II): XRD grafiğine göre hidrate olmamış CA, C₄AF ve C₂AS fazlarının yoğunluğu, yaşlanma ile hafifçe azalmaktadır, bu da devam eden hidratasyonu göstermektedir (Şekil 5.43-II'deki dikdörtgen). Hidratasyonun ilerlediğine dair kanıtlar olmasına rağmen, dönüşüm reaksiyonlarının zamana bağlı devam etmesi, oda sıcaklığında bile basınç dayanımını azaltmıştır. %16 mikrosilis içeren harç numunelerinin basınç dayanımı, oda sıcaklığında küreldikten sonraki 400 günlük zaman diliminde 65 MPa'dan 53,3 MPa'ya düşmüştür. Mikrosilis katkılı numunelerin, katkısız KAC ile karşılaştırıldığında mukavemet kaybını önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Mikrosilis kaynağının ilavesi ile, 400 gün içinde stratlingite oluşarak (Şekil 5.43-II, etiket 5) CAH₁₀ ve C₂AH₈'in yarı kararlı hidratlarının dönüşüm oranını azaltmıştır. Stratlingite piklerinin düşük yoğunluğu, silis kaynağının sınırlı çözünmesine bağlanabilir (Şengül ve Erdoğan, 2021). Stratlingite fazının gözlemlenmesi ile 400 günde çok fazla mukavemet kaybı kaydedilmemiştir; bu durum dönüşüm reaksiyonlarının kısmen yavaşladığı veya durduğuna dair bir ipucu vermektedir.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük %16 mikrosilis katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.43-III): Tüm hidrate olmamış CA fazları neredeyse kaybolmuştur, bu durum hidrasyon sırasında söz konusu fazların tüketildiğini göstermektedir (Şekil 5.43-III). 21 gün 50°C'de ön ısıtma etkisi %16 mikrosilis katkılı KAC'ın basınç dayanımı değerlerini olumsuz etkilemiş, katkısız KAC harçlarına benzer şekilde, ön ısıtma nedeniyle (65 MPa'dan 37 MPa'ya) %43'lük önemli bir mukavemet kaybı kaydedilmiştir. Stralingle hidrata karşılık gelen zayıf pik yoğunluklarının varlığına rağmen, stratlingite oluşumunun dayanıma olumlu etkisi gözlenmemiştir. Erken yaşlarda maruz kalınan ön ısıtma işleminin o yaşlarda görece düşük mukavemetli matriste büzülme çatlamaına bağlı olarak dayanım kayıplarına yol açtığı düşünülmektedir. Yarı kararlı ve kararlı hidratların pik yoğunlukları ise, El Hafiane vd. (2014), tarafından da rapor edildiği gibi kurutmanın neden olduğu zayıf kristalinite nedeniyle çok net ayırt edilememektedir.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 400 günlük %16 mikrosilis katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.43-IV): %16 mikrosilis katkılı KAC numunelerinin basınç dayanımı değerleri, stratlingite piklerinin varlığına rağmen 31,2 MPa'ya kadar düşmüştür. 50°C'lik şiddetli ön kuruma nedeniyle, 28 ila 400 gün aralığında devam eden dönüşüm reaksiyonlarını durdurmak için silis kaynağının hidrasyonu için yeterli suyun bulunmadığı düşünülmektedir. Ayrıca, ön ısıtmada oluşan kuruma kaynaklı rötre çatlaklarının büyümesi, yaşlanmayla meydana gelen aşırı mukavemet kaybının bir başka kaynağı olabilir.



Şekil 5.43 %16 SiO₂ katkılı numunelerin 28 günlük ve 400 günlük XRD analizleri (A: Kalker kökenli agrega, *: CA, #: C₄AF, ≠: C₂AS, 1: CAH₁₀, 2: C₂AH₈, 4: AH₃, 5: Stratlingite)

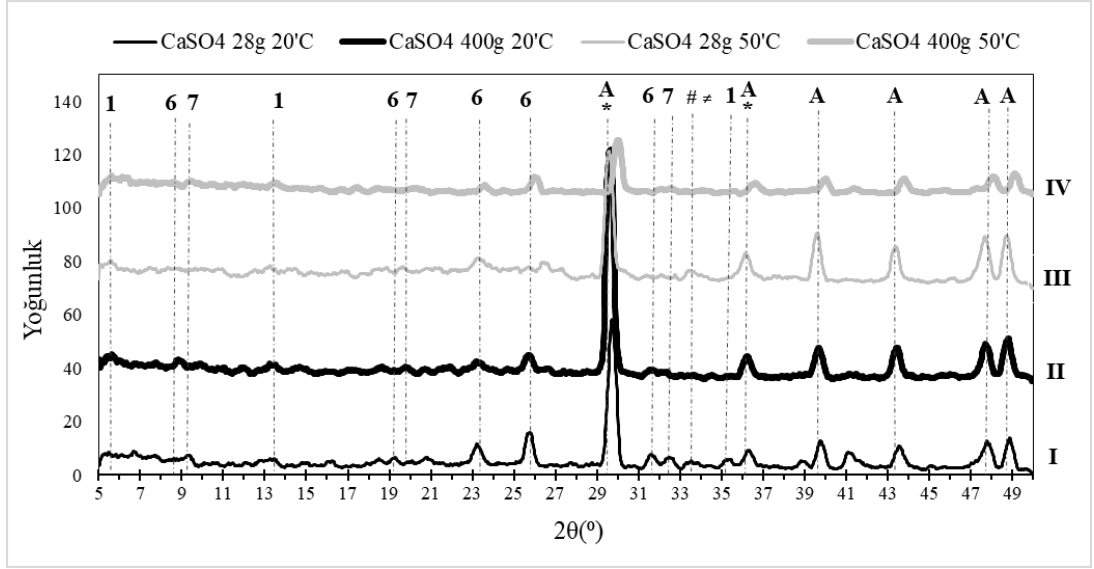
Sürekli laboratuvar ortamında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük %50 anhidrit alçı katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.44-I): Analizler ile iki ayrı kristal yapılu hidrasyon ürününü tanımlamak mümkündür: Etrenjit (Şekil 5.44-I: 6 no'lu faz) ve çok daha zayıf bir monosülfat (Şekil 5.44-I: 7 no'lu faz) piki tespit edilmiştir. Daha önce tartışıldığı gibi kurutma koşulları zayıf kristalleşmeye yol açtığı için CAH₁₀'u ifade eden (1) no'lu etiketlerde zayıf yoğunluklar görülmektedir. %50 anhidrit alçı katkılı KAC harçlarının 28 günlük basınç dayanımı 62,1 MPa'dır ve bu dayanım değeri aynı yaştaki katkısız KAC harçlarının (65,6 MPa) değerine çok yakındır. Bu sonuç, etrenjit oluşumunun ve kısmi monosülfat dönüşümünün KAC harcının mukavemet gelişimine katkıda bulunduğunu desteklemektedir.

Sürekli laboratuvar ortamında (20±5°C) kürlenmiş 400 günlük %50 anhidrit alçı katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.44-II): Laboratuvar koşulları altında kürlenme süresi 400 güne uzatıldığında, etrenjit ve monosülfata ait tepe yoğunlukları zayıflama eğilimine girmektedir. Ancak 400 günlük basınç dayanımı 61,9 MPa olarak kaydedilmiş ve 28 günlük dayanım değerine neredeyse eşit çıkmıştır. Bu kürlenme koşulunda anhidrit alçının eklenmesiyle dönüşüm reaksiyonları ile ilgili mukavemet

kaybı baskılanmıştır. Ancak XRD analizi, hava kürlenme koşulları nedeniyle herhangi bir alüminat hidratin varlığını gözlemlemek için yetersiz kalmıştır. Daha önce de vurgulandığı gibi, El Hafiane vd. (2014), da benzer şekilde havada kürlenmiş numunelerde XRD analiziyle kristal yapıları hidraterin tespit edilmesinin güç olduğu sonucuna ulaşmıştır. Diğer bir çalışmada, Son vd. (2018), etrenjit oluşumunun CAH_{10} tüketimine yol açtığını bildirmiştir.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük %50 anhidrit alçı katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.44-III): 21 gün 50°C'de ön ısıtma, anhidrit alçı katkılı KAC'ın 28 günlük basınç dayanımı değerlerini olumsuz etkilemiştir. Hemen hemen tüm hidrate olmamış CA fazları kaybolmuştur, bu da hidratasyon sırasında bu fazların tüketildiğini gösterir niteliktedir (Şekil 5.44-III). Katkısız KAC harçlarına benzer şekilde, ön ısıtma nedeniyle (62,1 MPa'dan 33,6 MPa'ya) %46'lık önemli bir mukavemet kaybı kaydedilmiştir. Etrenjit pikleri neredeyse tamamen azalırken, bazı monosülfat pikleri zayıf yoğunluklarda görülebilmektedir. Etrenjit kristal yapısı önemli miktarda su molekülü içerdiğinden, erken yaşta ön ısıtma, oluşumunu engellemekte veya kristal yapısını değiştirebilmektedir.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından laboratuvar koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 400 günlük %50 anhidrit alçı katkılı KAC numuneleri (Şekil 5.44-IV): Aynı ön ısıtma koşuluna maruz bırakılan numunelerle karşılaştırıldığında, yaşlanma, basınç dayanımı değerlerini 33,6 MPa'dan 400 gün sonunda 30,8 MPa'ya düşürmüştür. CA'nın tamamen tüketildiği, etrenjit piklerinin kaybolduğu ve düşük yoğunlukta bir miktar monosülfat piki varlığı gözlemlenmektedir (Şekil 5.44-IV). Yaşlanma sırasında meydana gelen daha fazla mukavemet kaybı, büzülme çatlamaına bağlanabilir. Dönüşüm reaksiyonlarından açığa çıkan serbest su, bu kürlenme durumunda erken yaşlarda harçtan kolaylıkla kaçarak kılcal boşlukların duvarları arasındaki gerilimi artırabilmektedir.



Şekil 5.44 %50 CaSO₄ katkılı numunelerin 28 günlük ve 400 günlük XRD analizleri (A: Kalker kökenli agrega, *: CA, #: C₄AF, ≠: C₂AS, 1: CAH₁₀, 6: Etrenjit (Aft), 7: Monosülfat (Afm))

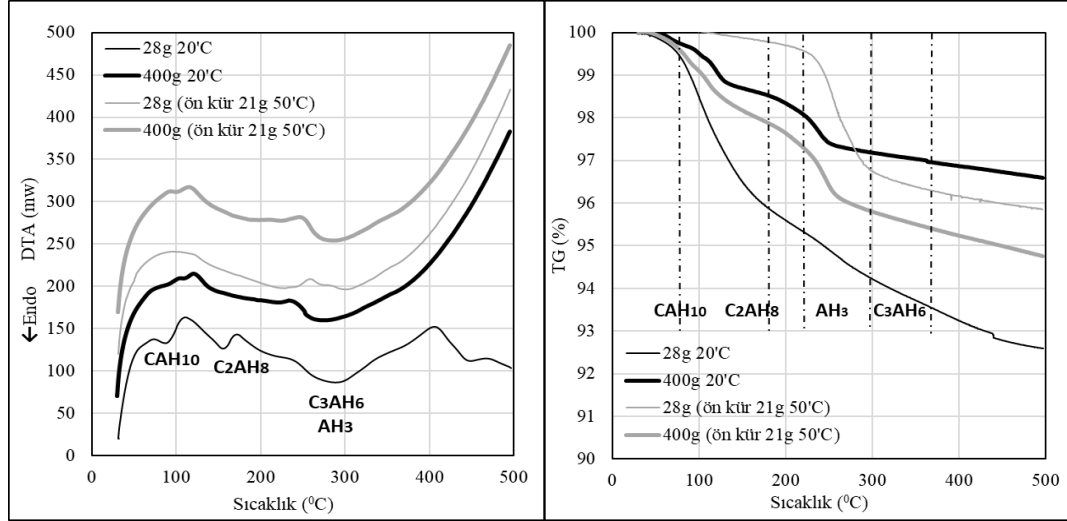
5.3.2 DTA – TG Analizleri

Katkısız KAC numuneler için: DTA/TG kullanılarak CA hidratların mineral bileşenlerinin tanımlanması, farklı katı fazların dehidrasyon ve dekarbonasyon işlemlerinin örtüşmesi nedeniyle zorlaşmaktadır; bununla birlikte, Hidalgo, Garcia, Alonso, Fernandez ve Andrade (2009)'e göre, TG eğrilerinin çeşitli aralıklarında kütle kaybı hesaplamalarından bir tahmin yapılabilmektedir. Gosselin ve Scrivener (2008), ayrıca, TG analizinden elde edilen kütle kaybının, herhangi bir sistemdeki bağlı suyu ölçmek ve hidrasyon derecesini değerlendirmek için faydalı olduğunu belirtmişlerdir.

Farklı kür koşullarına maruz bırakılan 28 günlük ve 400 günlük katkısız KAC harçlarının, 500°C'ye kadar olan DTA eğrileri Şekil 5.45a'da verilmiştir. Gözlemlenen başlıca endotermik pikler, CAH₁₀, C₂AH₈, C₃AH₆ ve AH₃'ün dehidrasyonuna bağlanabilir. KAC hidrasyon ürünlerinin endotermik sıcaklık aralıkları, çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılan kalsiyum alüminat hidratların bozunma sıcaklıklarına göre belirlenmiştir (Pacewska, Wilinska ve Nowacka, 2011; Zapata vd., 2020). CAH₁₀ ve C₂AH₈ altıgen yarı kararlı hidratların termal bozunması, sırasıyla

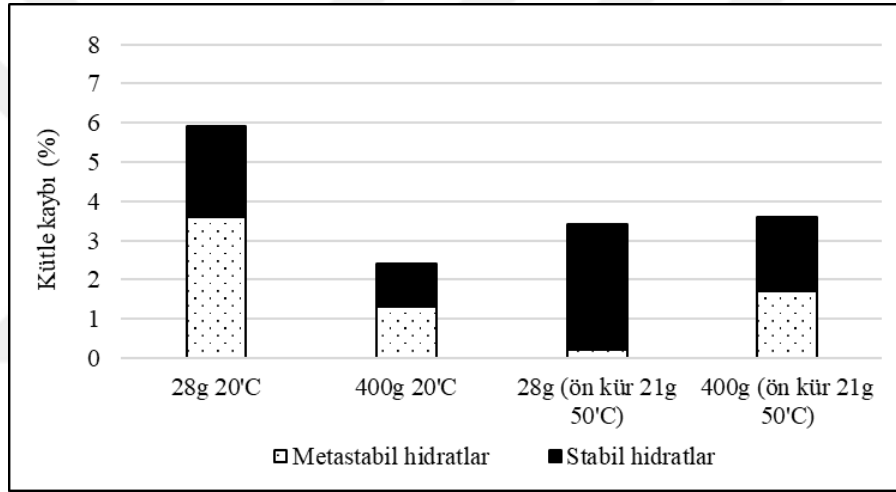
80°C ve 180°C civarındaki endotermik değişim aralığına bağlanabilir (Şekil 5.45a). Yarı kararlı hidratların toplam miktarının, 80-180°C aralığı alınarak TG kütle kaybı eğrisinden tahmin edilebileceği değerlendirilmiştir (Şekil 5.45b ve 5.45c). Bu endotermik etki ile ilgili yarı kararlı fazların meydana getirdiği kütle kaybının, yaşlanma ve ön ısıtma etkisi ile birlikte azaldığı görölmektedir (Şekil 5.45b). Hidalgo, Garcıa Calvo, Garcıa Olmo, Petit ve Alonso (2009), dönüşüm reaksiyonu ürünleri olan AH_3 ve C_3AH_6 hidratların endotermik bozunma sıcaklık aralıklarını sırasıyla 220-280°C ve 280-350°C olarak bildirmiştir. Bununla birlikte, yarı kuru kütleme koşullarına bağlı olarak kristallik derecesi, C_3AH_6 'nın endotermik bölgesinde bir yer değiştirme meydana getirerek AH_3 pik noktaları ile örtüşebilmektedir (Şekil 5.45a). Pik noktalarının örtüşmesine rağmen, AH_3 'ün dehidrasyonu için gerekli termal enerji, C_3AH_6 'nın hidratasyonundan daha fazladır (Zapata vd., 2020). Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, 220-370°C aralığındaki kütle kaybının, kararlı AH_3 ve C_3AH_6 hidratlarının birleşik bozunmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Yarı kararlı hidratların kararlı hidratlara dönüşüm reaksiyonlarında açığa çıkan suyun kaçması harcın gözenekliliğini arttırarak mukavemet kaybına neden olmaktadır. Bu konudaki deneysel bulgular, porozite analizi bölümünde sunulmuş olup, ilgili bölümde tekrar ele alınacaktır.

Şekil 5.45'de verilen yarı kararlı hidratlar ve dönüşüm sonrası oluşan kararlı hidratların miktarları ile ilişkilendirilen kütle kayıpları sunulmuştur. İlk 21 gün 50°C'de kür edilmiş harç serilerinde, hidratasyonun ilk aşamalarında ön ısıtmanın yarı kararlı fazların oluşumunu engellediği ve 28 günlük numunelerde kararlı fazların oluşumunu hızlandırdığını tespit edilmiştir. 400 günde yeni yarı kararlı fazların kısmi oluşumlarına rağmen, harçların dayanım değerleri önemli ölçüde azalmıştır.



a)

b)



c)

Şekil 5.45 Sürekli 20±5°C ve ilk 21 gün 50°C ısıtmaya tabi tutulan 28 ve 400 günlük katkısız harçların (a) DTA, (b) TG eğrileri ve (c) % kütle kaybı

Farklı kütleme koşullarına maruz bırakılan %16 mikrosilis katkılı 28 günlük ve 400 günlük KAC harçlarının 500°C'ye kadar olan DTA eğrileri Şekil 5.46a'da verilmiştir. Endotermik pikler, katkısız KAC harçlarındaki kadar belirgin değildir. Kalsiyum alüminat çimentosuna eklenen mikrosilis, kararlı kübik hidrat dönüştürmek yerine alüminat hidrat içeren farklı bir stabil silis fazı C₂ASH₈ oluşturarak CAH₁₀ ve C₂AH₈'in yarı kararlı hidratları için alternatif reaksiyona imkan vermektedir (Pacewska vd., 2011; Son vd., 2018). Silis kaynağı stratlingite oluşumunu desteklese de C₃AH₆ (hidrogarnet) oluşumunu tam olarak engellemeyebilir (Hidalgo Lopez, García Calvo, García Olmo, Petit ve Alonso, 2008). Stratlingite ayrıca oda sıcaklığında

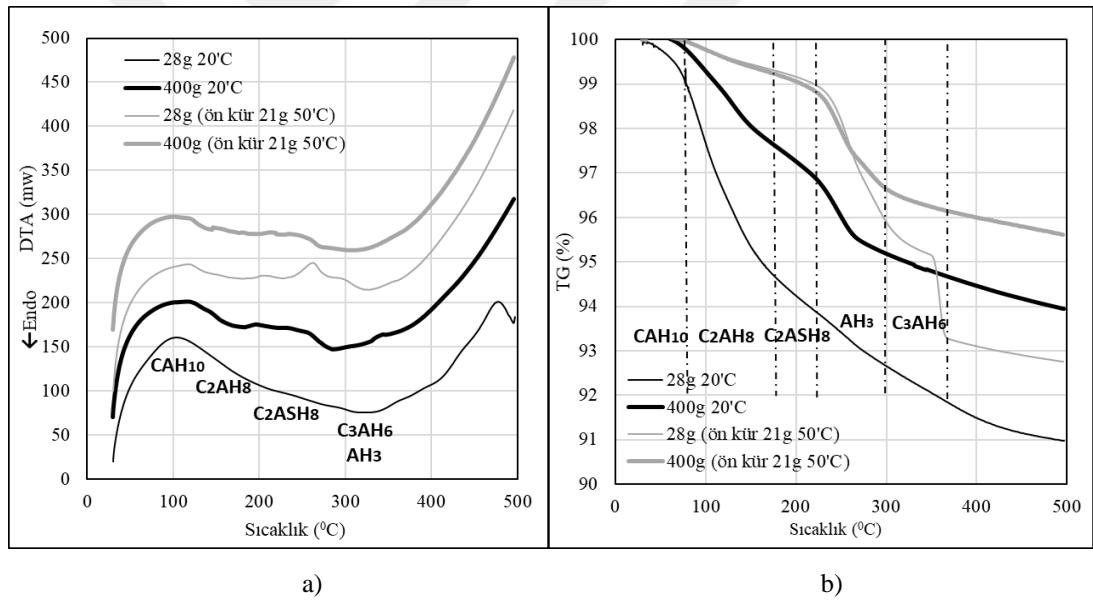
stabil bir fazdır ve KAC'ın uzun vadeli mukavemet gelişimine katkıda bulunduğu literatürde rapor edilmiştir (Hidalgo Lopez vd., 2008).

Gosselin (2009), stratlingite fazının termal bozunmasının ardışık üç su kaybı olayı ile gösterildiğini bildirmiştir. Stratlingite fazının oluşumunu diğer hidratlardan ayırt etmek kolay değildir (Şengül ve Erdoğan, 2021). Literatür verilerine dayalı olarak, DTA ve TG analiz sonuçlarından stratlingite fazının bozunma sıcaklığı pikinin 180 ile 220°C aralığında olduğu tahmin edilmiştir (Şekil 5.46a, 5.46b). Zapata vd., (2020), stratlingite için benzer bir sıcaklık aralığı bildirmiştir. CAH_{10} , C_2AH_8 , stratlingite (C_2ASH_8), C_3AH_6 ve AH_3 'ün endotermik sıcaklık aralıkları DTA eğrilerine göre gruplandırılmış ve Şekil 5.46b'de sunulmuştur. TG grafiğindeki kayıplara karşılık gelen kütle kaybı değerleri kararsız ve kararlı hidratlar gruplandırılarak Şekil 5.46c'de çubuk grafik olarak sunulmuştur. Yarı kararlı hidratların oluşumuna istinaden en yüksek kütle kaybı, sürekli olarak $20\pm 5^\circ C$ 'de kürlenmiş 28 günlük numunelerden elde edilmiştir.

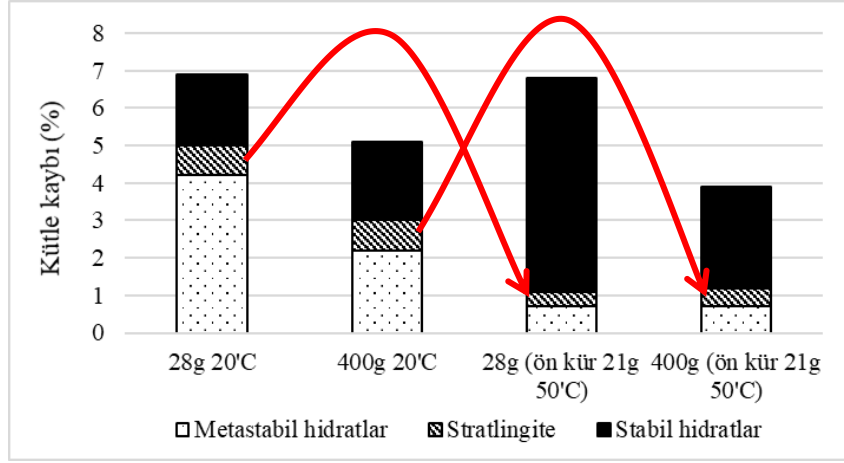
Aynı koşullarda 400.güne kadar uzun süreli kütleme, mikrosilis katkılı KAC harçlarının yarı kararlı hidratlarının miktarını önemli ölçüde azaltmıştır. Yaşlanmayla birlikte kararlı/yarı kararlı hidratların oranı da artmıştır. Bu, stratlingite oluşumuna rağmen, dönüşüm reaksiyonlarının kısmen devam ettiği anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, katkısız ve mikrosilis katkılı KAC harçlarının kütle kaybı yüzdeleri karşılaştırıldığında, silis kaynağının 400 günde oluşan yarı kararlı hidrat miktarını önemli ölçüde azalttığı söylenebilir (Şekil 5.45c ve 5.46c). 28 günlük ile 400 günlük numuneler arasında sadece %16'lık basınç dayanımı kaybı (65 MPa'dan 53,3 MPa'ya) stratlingite oluşumu ile sınırlanan dönüşüm reaksiyonlarına bağlanabilir. CAH_{10} 'un C_3AH_6 'ya dönüşümünden matrise bırakılan su, stratlingite tarafından tüketilmiştir ve bu nedenle suyun gözenekliliği artırıcı olumsuz etkisi sınırlı kalmıştır (Son vd., 2018).

DTA ve TG analizleri, 21 gün boyunca uygulanan $50^\circ C$ 'lik ön ısıtmanın mikrosilis katkılı KAC harçlarının hidrat bileşimini önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir (Şekil 5.46). 28 günde hemen hemen tüm hidratlar stabilize olmuş; yarı kararlı hidratlara ve stratlingite oluşumlarını gösteren az miktarlarda kütle kaybı

gözlemlenmiştir (Şekil 5.46c). Yaşlanma ile birlikte, ilave stratlingite oluşumunu gösteren stratlingite/stabil hidrat oranında artış görülmüştür. Mikrosilis katkılı KAC harçlarının ön ısıtma nedeniyle 28 günlük basınç dayanımı kaybı %43'tür (65 MPa'dan 37 MPa'ya). TG kütle kaybı verileriyle birleştirilen bu sonuç, mikrosilis ilavesinin yarattığı etkinin ön ısıtma etkisi ile baskılandığını ve stratlingite oluşumunun engellendiğini açıkça göstermiştir. Ön ısıtmanın 400 güne kadar uzun dönemki basınç dayanımı üzerindeki etkisi, basınç dayanımını 31 MPa'ya düşürmesinden görüldüğü üzere daha olumsuz olmuştur. Bununla birlikte, $20\pm 5^\circ\text{C}$ 'de sürekli laboratuvar koşullarında kürlenmiş numunelerin stratlingite içerikleri, hem 28 gün hem de 400 günde ön ısıtmaya maruz kalan numunelerden belirgin şekilde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.46c, kırmızı oklar). Ön ısıtmanın stratlingite oluşumunu engellediği belirlenmiştir.



Şekil 5.46 Sürekli $20\pm 5^\circ\text{C}$ küre ve ön ısıtmaya tabi tutulan 28 ve 400 günlük %16 SiO_2 katkılı harçların (a) DTA, (b) TG eğrileri ve (c) % kütle kaybı



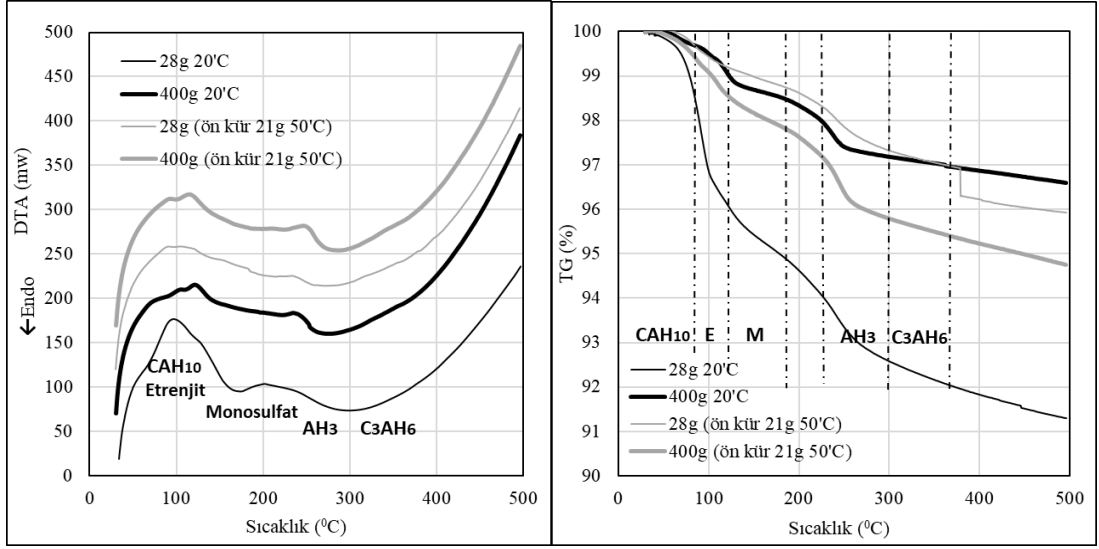
c)

Şekil 5.46 Devamı

%50 CaSO₄ katkılı KAC harçları için: farklı kür koşullarına maruz bırakılmış 28 ve 400 günlük numunelerine ait DTA ve TG analizleri Şekil 5.47'de sunulmaktadır. Son vd. (2019), alçıtaşı eklenmesinin etrenjit ve monosülfat oluşumu sağlayarak KAC'ın hidratasyon ve dönüşüm reaksiyonlarını önemli ölçüde değiştirdiğini bildirmiştir. DTA ve TG eğrilerine göre, yarı kararlı CAH₁₀, etrenjit ve monosülfat ile ilgili kütle kaybı sırasıyla 20-80°C, 80-120°C ve 120-180°C arasında değişen sıcaklıklarda yer almaktadır (Şekil 5.47b). 230-370°C arasındaki kütle kaybı, C₃AH₆ ve AH₃'ün kararlı hidratlarına bağlanmıştır. Bu çalışmaya dayalı olarak, her bir sıcaklık aralığı için kütle kaybı yüzdeleri hesaplanmış ve Şekil 5.47c'de sunulmuştur. Şekil 5.45c ve 5.47c'yi karşılaştırarak, CaSO₄'ün eklenmesi ile, sürekli 20±5°C laboratuvarında bekletilen 28 günlük numunelerde yarı kararlı hidratların oluşumunu önemli ölçüde baskıladığını söylemek mümkündür. TG analizinden benzer sonuçlar Son vd., (2019) tarafından rapor edilmiştir. Aynı kürleme koşulunda yüksek miktarda CaSO₄ varlığında yarı kararlı hidratlar tamamen tüketilmiştir. Etrenjit ve monosülfata ek olarak, C₃AH₆ ve AH₃'ün stabil hidratları 400 günde hala görülmektedir (Şekil 5.47c). Anhidrit alçı katılımı ile elde edilmiş harçlarda, 20±5°C hava kürüne maruz bırakılan numunelerinin 28 gün ve 400 günlük basınç dayanımı (sırasıyla 62,1 MPa ve 61,9 MPa) neredeyse stabilize olduğundan, etrenjit ve/veya monosülfat oluşumunun dayanım gelişimi üzerindeki faydasından söz edilebilir. Bu faydanın etrenjit ve/veya monosülfat kristallerinin gözenek doldurma etkisinden kaynaklanmış olabileceğine dair elektron mikroskobu gözlemleri daha sonraki bölümlerde tartışılacaktır.

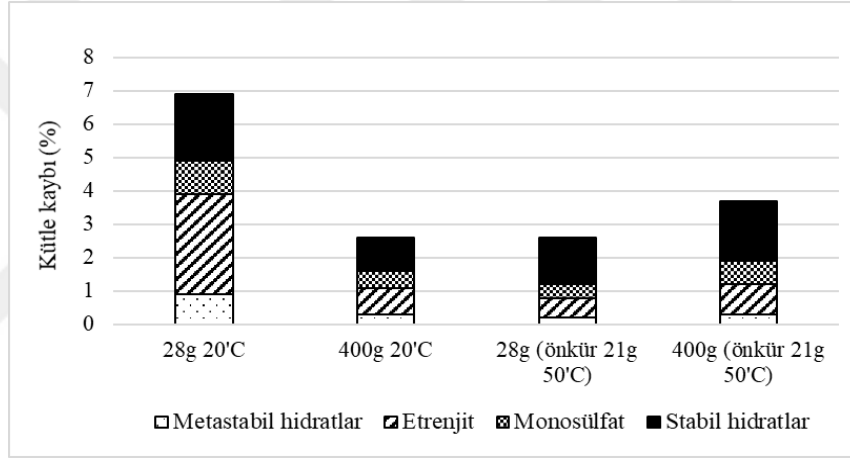
Ön ısıtma uygulanması durumunda; yarı kararlı hidratlar neredeyse tamamen tükenmiştir (Şekil 5.47c). DTA-TG eğrilerinden etrenjit ve monosülfat oluşumu tespit edilmiştir. $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ortam havası kürüne geçilmesine rağmen CaSO_4 ikamesi hem 28 gün hem de 400 gün kürde ön ısıtmadan kaynaklanan dayanım kaybının önüne geçememiş, %50'ye varan mukavemet kayıpları kaydedilmiştir. Bağıl nemin düşmeye başladığı bir ortamda etrenjit 50°C 'de su moleküllerini kaybetmeye başlar. Etrenjit çok düşük değerlerde su buharı basıncına (6 mm) maruz kaldığında, birincil bozunma ürünü olarak metaetrenjit oluşur, ancak kendiliğinden ve kademeli olarak monosülfata dönüşmektedir (Fridrichová, Dvořák, Gazdič, Mokr ve Kulisek, 2016). Harç numunelerine, ilk 21 gün 50°C 'de ön ısıtma uygulandığından, bazı etrenjitlerin, dayanım gelişimine etkisi zayıf olan metaetrenjite dönüştüğü öngörülmektedir. 28-400 gün arasındaki kuruma sürecinden dolayı, bazı ilave kristalli etrenjitin amorf metaetrenjite dönüşümü çok yavaş olmasına rağmen gerçekleşmeye devam edebilmektedir (Fridrichova vd., 2016).

Genel olarak yaşlanma ile birlikte toplam kütle kaybı miktarının azaldığı söylenebilir. Yarı kararlı hidratlar nispeten düşük yoğunluğa sahip olduklarından ve daha fazla su molekölü içerdiğinden, yaşlanma ve dönüşüm ile birlikte bu tür bir kütle kaybı, salınan suyun buharlaşması ile ilişkilendirilebilir. Yaşlanma ile kütle kaybının bir başka nedeni de bazı hidratasyon ürünlerinin karbonatlaşmasına bağlanabilir. Ancak karbonatlaşma etkisi bu çalışma kapsamında DTA ve TG analizlerinde dikkate alınmamıştır.



a)

b)



c)

Şekil 5.47 Sürekli $20\pm 5^\circ\text{C}$ küre ve ön ısıtmaya tabi tutulan 28 ve 400 günlük %50 CaSO_4 katkılı harçların (a) DTA, (b) TG eğrileri ve (c) % kütle kaybı

5.3.3 SEM-EDS Analizi

SEM incelemelerinde harç kırık yüzeyinde hakim fazların morfolojik yapıları tespit edilerek, bu fazlara yapılan noktasal EDS analizleri ile atomik kompozisyonun tespiti hedeflenmiştir. Her fazın literatürde tanımlanan kendine ait karakteristik atomik oranları analizlerde dikkate alınmıştır. Fazların yapısındaki Si, Ca, Al atomlarının oranlarının belirlenerek faz tespitinin yapılabilmesi için EDS analizi yöntemine başvurulmuştur. Si/Ca, Al/Ca ve S/Ca oranlarına bakılarak fazların karakterizasyonu mümkün olabilmektedir. Literatür çalışmasında kalsiyum alüminat çimentosunun

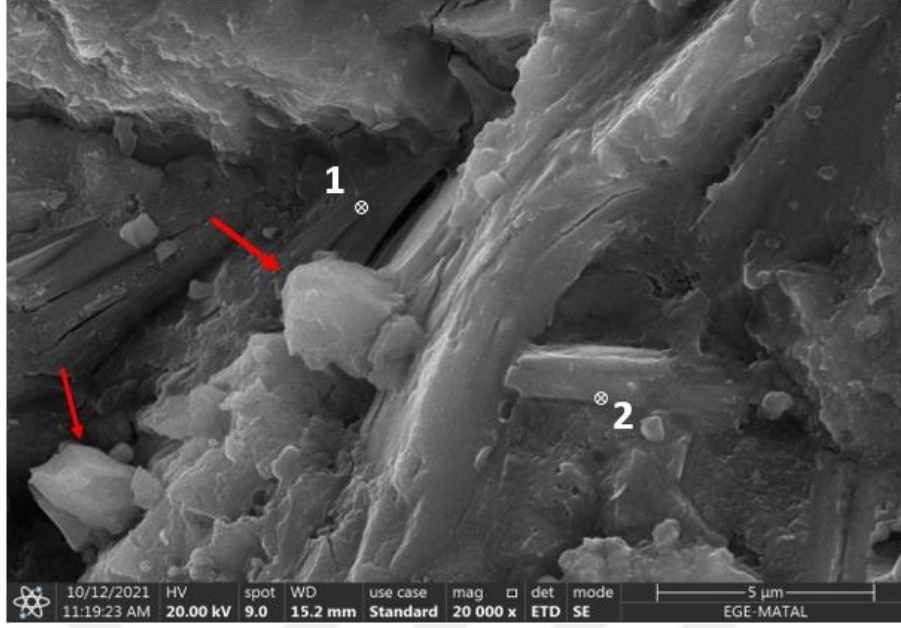
hidratasyonu sırasında meydana gelebilecek fazların EDS analiz ile elde edilmiş teorik atomik oranları belirlenmiş ve Tablo 5.2’de sunulmuştur (Hidalgo, Petit, Garcia, Alonso ve Andrade, 2007; Lamberet, 2005; Li vd., 2021).

Tablo 5.2 Hidrate fazların kendine ait atomik oranları

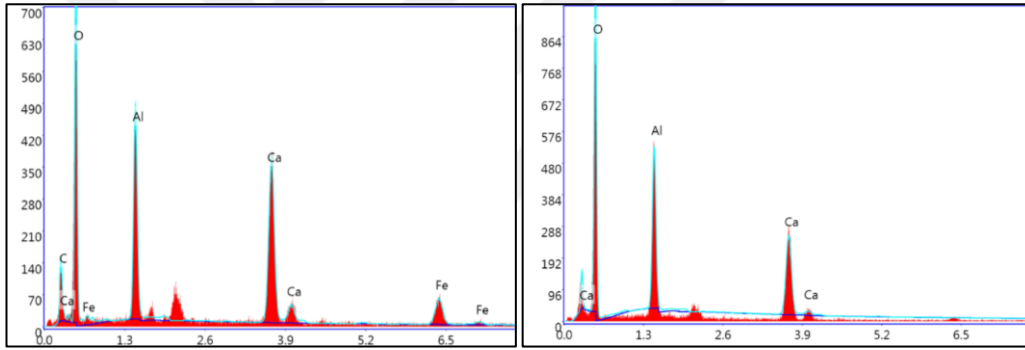
| | CAH ₁₀ | C ₂ AH ₈ | C ₃ AH ₆ | AH ₃ | C ₂ ASH ₈ * | Etrenjit* | Monosülfat* |
|-------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------|-------------|
| Si/Ca | - | - | - | - | 0,4 - 0,5 | - | - |
| Al/Ca | 2 | 1 | 0,75 | >3,5 | 0,8 - 1 | 0,1 - 0,3 | 0,5 |
| S/Ca | - | - | - | - | - | 0,1 - 0,5 | 0,25 |

* silis ve sülfat kaynağı olması durumunda oluşan fazlar

Sürekli laboratuvar ortamında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük katkısız KAC numuneleri: 28 gün boyunca sürekli olarak 20±5°C’de kürlenmiş katkısız KAC harç numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.48a ve Şekil 5.51a aralığında sunulmaktadır. Genel olarak, matris içine gömülü jelleşmiş ve zayıf kristalli yarı kararlı hidratlarla kaplı yoğun bir mikro yapı gözlenmiştir (Şekil 5.48a). 1. noktadan (Şekil 5.48b) gelen EDS spektrumunun nicel analizi, Al/Ca oranının 0,93 olduğunu doğrulamıştır ve bu değer C₂AH₈ için verilen teorik değere yakındır. CAH₁₀ ve C₂AH₈, C₃AH₆ ve AH₃’ün teorik element kompozisyonunun Al/Ca element oranları açısından sırasıyla 2, 1, 0.75 ve >3,5 olarak rapor edilmiştir (Hidalgo vd., 2007; Lamberet, 2005). 2. noktanın EDS spektrumundan elde edilen 1,4’lük Al/Ca oranı, matrise kısmen gömülü başka bir kristal tanesini göstermektedir (Şekil 5.48c). Bu kristal, CAH₁₀ ve C₂AH₈ arasında kompozisyona sahip bir yarı kararlı hidrat olarak karakterize edilebilir (Chen vd., 2018). SEM incelemelerinde ayrıca 3-4 µm tane boyutuna sahip düzensiz kübik ve tepesi kesik oktahedral C₃AH₆ kristallerinin varlığı da nadir olarak görülmüştür (Şekil 5.48, kırmızı oklar). Çatlak yüzey boyunca dikey olarak yönlendirilmiş mikro kristallerin altıgen yapıları matrise sıkışmış bir şekilde gözlenmiştir (kırmızı oklar, Şekil 5.49a). 3. noktanın EDS spektrumunun analizi, Al/Ca oranının 1,08 olduğunu belirlenmiştir (Şekil 5.49b). Bu noktanın analizinde, rozet benzeri morfolojide yarı kararlı C₂AH₈ hidratların teorik atomik bileşimi olan 1 oranına çok yakın bir değer elde edilmiştir. 4. noktadaki EDS spektrumunun Al/Ca oranı 0,69’tur, bu oran da C₃AH₆’nın teorik değerine çok yakındır (Şekil 5.49c).



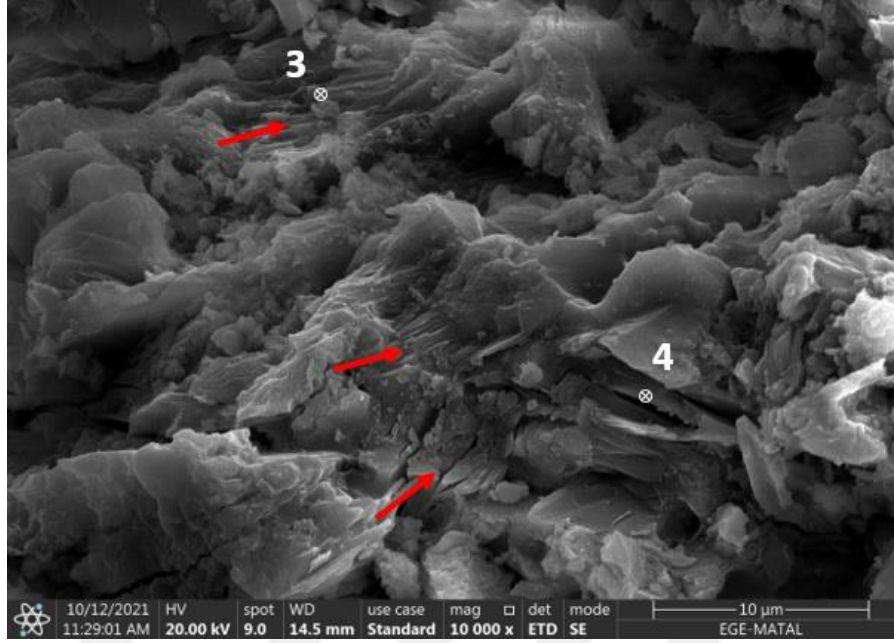
(a)



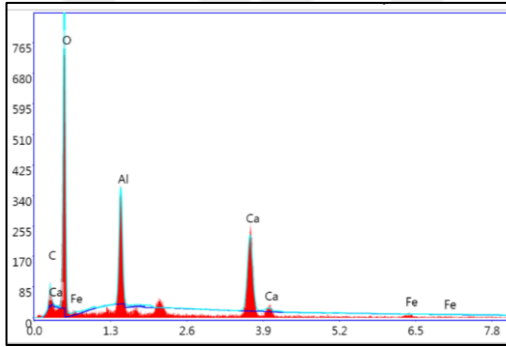
(b)

(c)

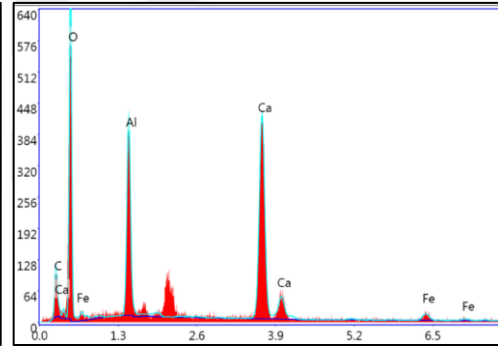
Şekil 5.48 (a) 28 gün süreklı 20±5°C ortam havası ile kürlenene katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 1. noktanın EDS spektrumu (C_2AH_8), c) 2. noktanın EDS spektrumu (CAH_{10} ve C_2AH_8 arasında yer alan ara hidrat).



(a)



(b)

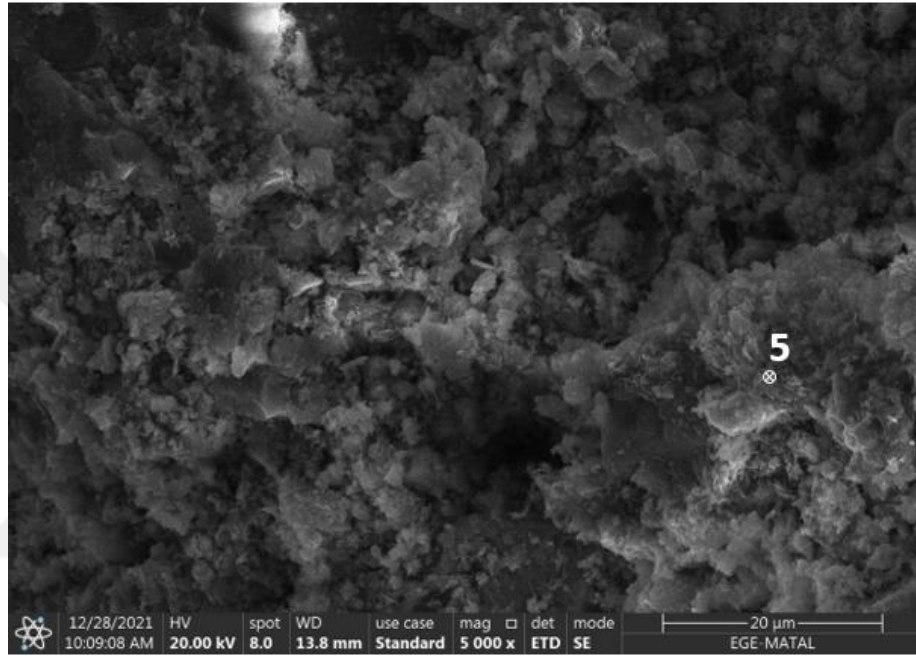


(c)

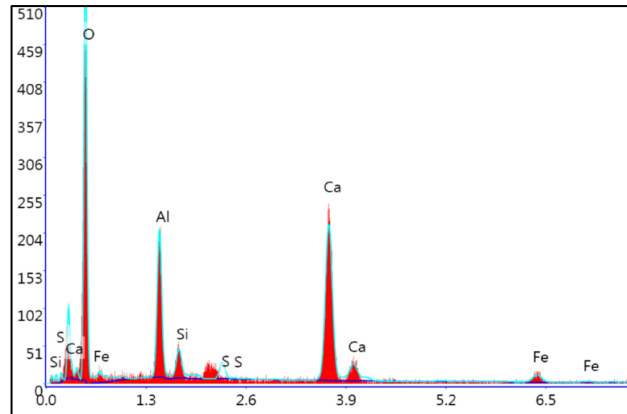
Şekil 5.49 (a) 28 gün süreli $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 3. noktanın EDS spektrumu (C_2AH_8), (c) 4. noktanın EDS spektrumu (C_3AH_6).

$20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de sürekli olarak kürlenerek yaşlandırılmış 400 günlük katkısız KAC harç numunelerinin SEM mikrografları Şekil 5.50a ve Şekil 5.51a'da sunulmaktadır. Kırık yüzey gözlemleri, yaşlanma ile matrisin gözenekliliğinin önemli ölçüde arttığını göstermektedir (Şekil 5.50a). Zamana bağlı dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklanan porozite artışı da El Hafiane vd. (2014) tarafından rapor edilmiştir. Değişken tane boyutuna sahip düzensiz kübik ve oktahedral kristaller matris yapısı boyunca yayılmaktadır. 5. noktanın EDS spektrumunun analizi (Şekil 5.50b), Al/Ca oranının C_3AH_6 'nın atomik bileşimine yakın değer (0,67) aldığı görülmüştür.

6. nokta bölgesinin EDS analizine dayanarak, AH_3 kristali ($\text{Al}/\text{Ca}=3.5$) tespit edilmiştir. Kristal yapının morfolojisi, 1 μm 'den daha az kalınlıkta karakterize edilebilir (Şekil 5.51a ve 5.51b). Genel olarak, C_3AH_6 'nın kararlı hidratlarının, $20\pm 5^\circ\text{C}$ 'de bekletilen yaşlı numunelerin analizinde daha baskın olduğu tespit edilmiş; bu durum, hidratasyonun ilk periyotlarında oluşan yarı kararlı hidratların zamanla stabil hidratlara dönüşümünü göstermiştir (Lamberet, 2005).

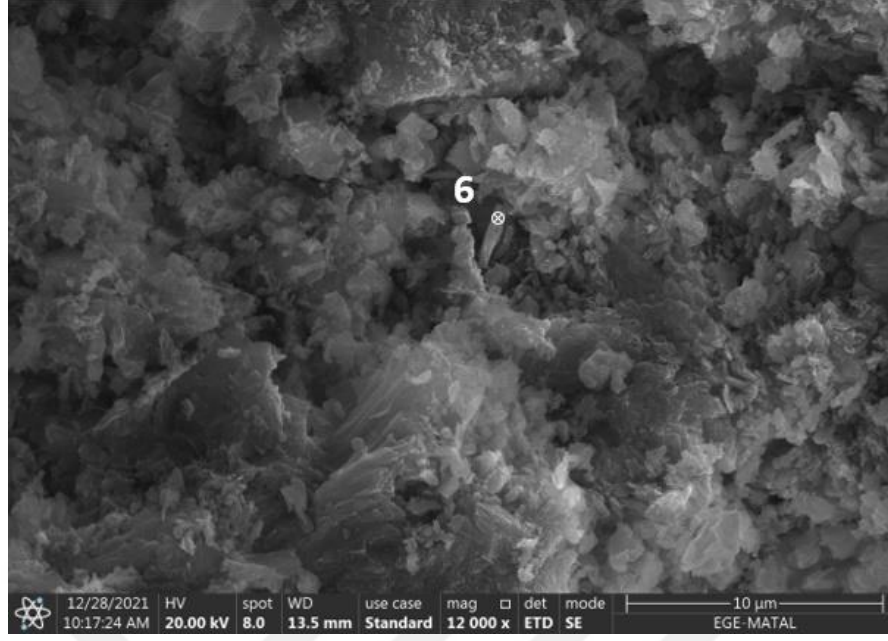


(a)

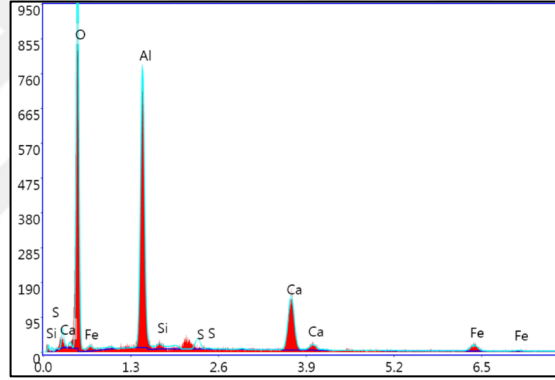


(b)

Şekil 5.50 (a) 400 gün boyunca $20\pm 5^\circ\text{C}$ ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 5. noktanın EDS spektrumu (C_3AH_6).



(a)

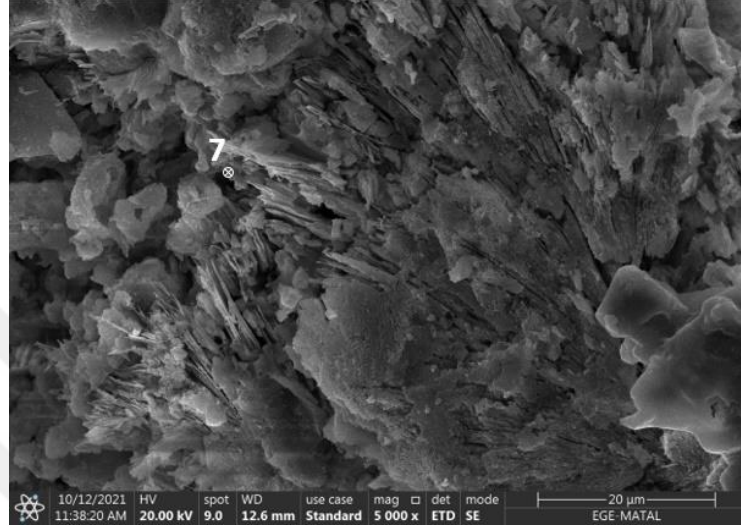


(b)

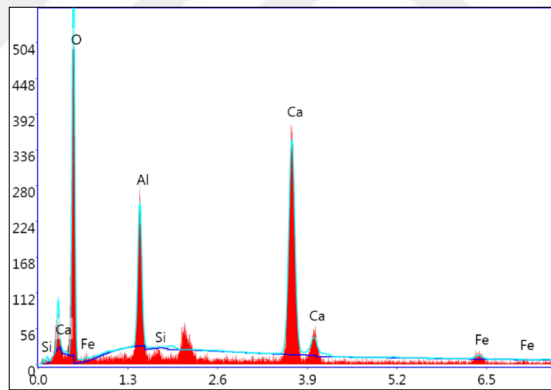
Şekil 5.51 (a) 400 gün boyunca $20\pm 5^\circ\text{C}$ ortam havası ile kürlenmiş katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 6. noktanın (AH_3) EDS spektrumu.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında ($20\pm 5^\circ\text{C}$) kürlenmiş 28 ve 400 günlük KAC numuneleri: Ön ısıtmaya maruz bırakılan numunelerin çatlak yüzeylerinden iki ayrı mikro fotoğrafı Şekil 5.52a ve 5.53a'da sunulmuştur. SEM incelemelerinde, büyük ölçüde gözenekliliğe yol açan zayıf bağlanmış parçacıklarla kaplı bir yüzeyi gözlenmiştir. Matris içine dikey olarak gömülü $10\text{-}15\ \mu\text{m}$ 'lik plaka görümlü kristaller bulunmuştur. 7. noktada EDS analizi ile belirlenen element bileşimi, bu kristallerin düşük Al/Ca oranına (0,50) sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum da dönüşüm reaksiyonlarına işaret niteliğindedir (Şekil 5.52b). Aynı numunenin başka bir bölgesinden (Şekil 5.53a, nokta 8) alınan

benzer bir kristal morfolojisinin EDS spektrumunda, Al/Ca =0,80 oranında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.53b). Bu değer C_3AH_6 'nın teorik Al/Ca oranına yakındır. Bu incelemeler, ön ısıtma uygulamasından sonra bol miktarda stabil hidrat varlığı oluşumuna işaret etmektedir.

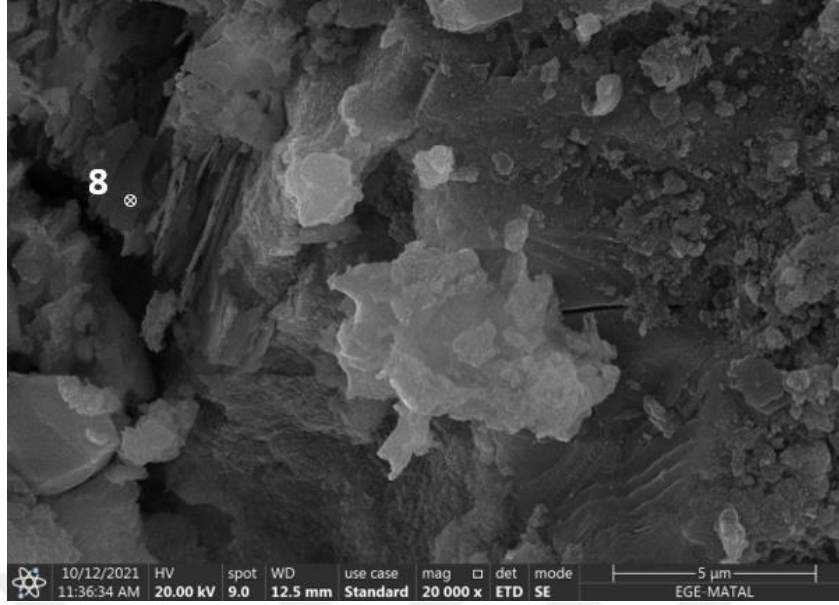


(a)

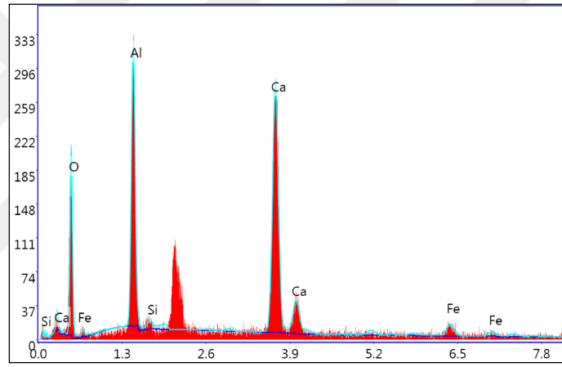


(b)

Şekil 5.52 (a) İlk 21 gün boyunca 50°C ön ısıtmaya bırakılan 28 günlük katkısız KAC numunenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 7. noktanın EDS spektrumu (düşük Al/Ca kararlı hidrat)



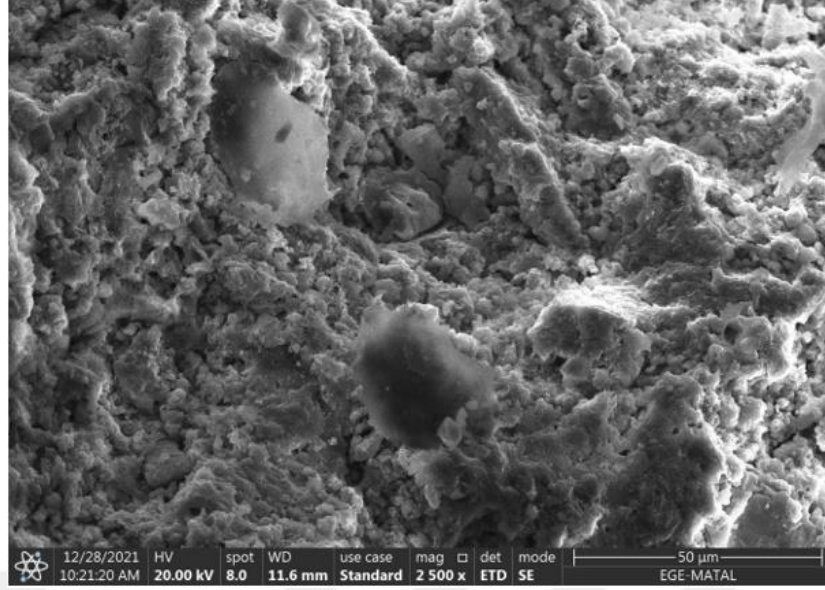
(a)



(b)

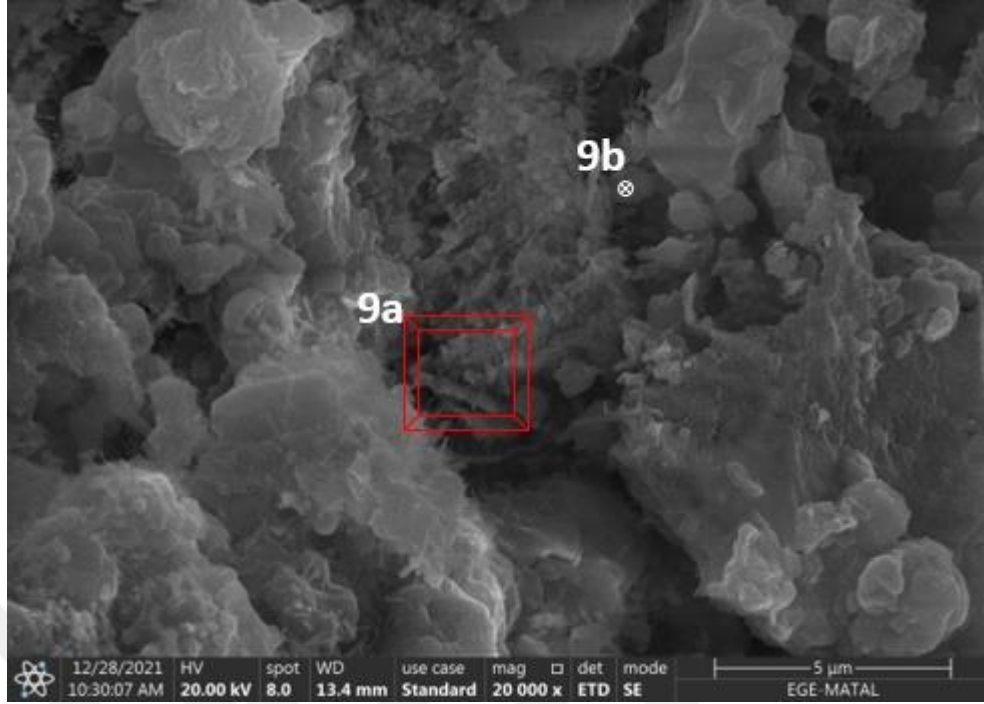
Şekil 5.53 (a) İlk 21 gün boyunca 50°C ön ısıtmaya bırakılan 28 günlük katkısız KAC numunelerin kırık yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) 8. noktanın EDS spektrumu (C_3AH_6).

2500x büyütmede çatlak yüzeyin SEM mikrografı Şekil 5.54'de sunulmaktadır. Önceden ısıtılmış numunelerin yaşlanması, görünür gözenekliliği önemli ölçüde artırmış ve gevşek yapı oluşumuna neden olmuştur.

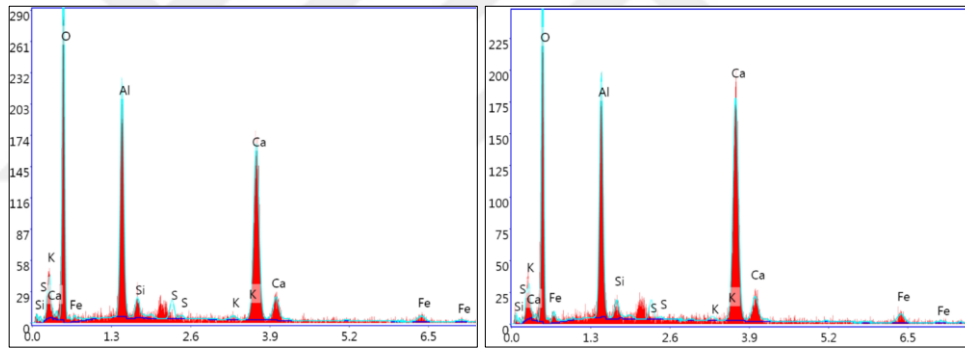


Şekil 5.54 2500x kat büyütmede yakalanan ön ısıtmaya maruz bırakılan katkısız KAC örneğinin genel mikroyapı görüntüsü.

Yarı kararlı hidratların oluşumunu 28-400 günlük periyotlar arasında zayıf kristal yapısından dolayı 20000x büyütmede mikron altı boyutta gözlemlemek mümkündür (Şekil 5.55a). Yüksek büyütmede (20000x) gerçekleştirilen SEM incelemeleri, mikron altı boyutta hidratların oluşumunu göstermiştir (Şekil 5.55a). Bu mikron altı kristaller, mikron altı boyutlu kübik ve yamuk kristallerle kombinasyon halinde matris boyunca yayılır. Bu tür küçük lifli kristalleri analiz etmenin zorluğu nedeniyle, nokta EDS sayımı yerine bölgesel analiz tercih edilmiştir (Şekil 5.55a'da bölge 9a). Bu minik kristallerin Al/Ca oranı, yarı kararlı C_2AH_8 hidratınkine yakın olan 0,93 olarak belirlenmiştir (Şekil 5.55b). Yukarıda bahsedilen yamuk şekilli kristallerden birinin EDS spektrumu (Şekil 5.55c), C_3AH_6 ile tam olarak eşleşen Al/Ca oranını belirlemek için kullanılmıştır (Şekil 5.55'de nokta 9b).



(a)



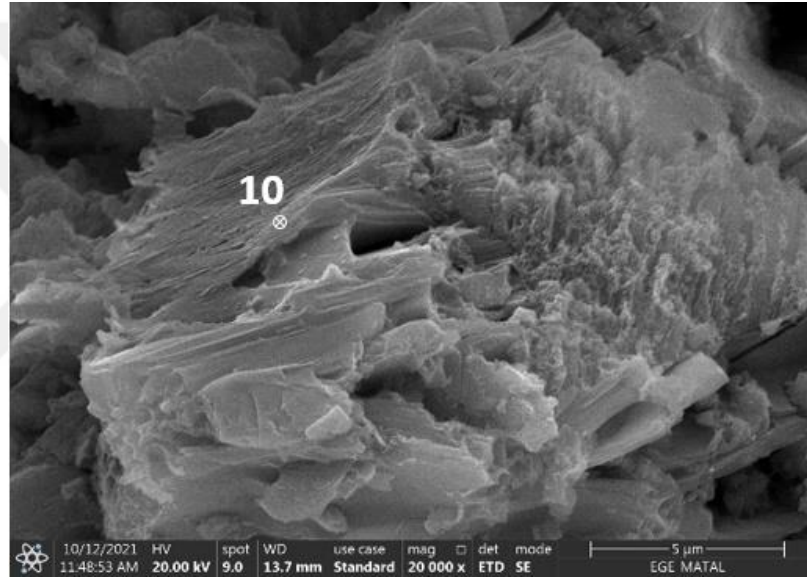
(b)

(c)

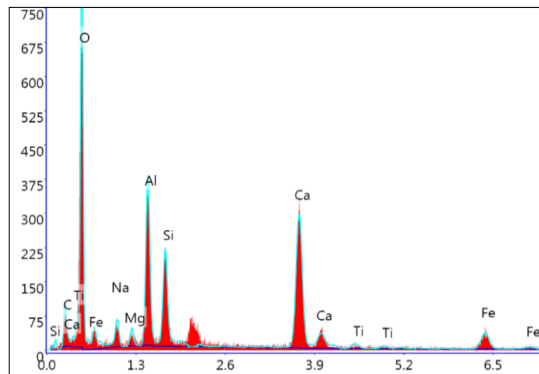
Şekil 5.55 (a) İlk 21 gün 50°C 'de ısıtılmış 400 günlük katkısız KAC numunelerin kırık yüzeyinin yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüsü, (b) 9a numaralı bölgenin EDS spektrumu (C_2AH_8), (c) 9b noktasının EDS spektrumu (C_3AH_6).

Sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük mikrosilis katkılı KAC numuneleri: SEM incelemeleri, hem kısa hem de uzun süreli kür koşullarında stratlingite (C_2ASH_8) kristali oluşumunu göstermiştir (Şekil 5.56 ve 5.57). Bu gözlem DTA/TG analizi ile uyumludur ve mikrosilisin stabil olmayan hidratlarla etkin reaksiyonunu kanıtlamıştır (Pacewska vd., 2011). 20000x büyütmede, toplanmış iğne benzeri yapıya sahip bir stratlingite kristalleri demeti tespit edilmiştir (Şekil 5.56a). Bu kristallerin uzunluğu yaklaşık 7-8 μm gözlemlenmiştir. Stratlingite fazının teorik element bileşimi, ana element oranları ($\text{Si}/\text{Ca}=0,4-0,5$ ve $\text{Al}/\text{Ca}=0,8-1,0$)

şeklinde rapor edilmiştir (Lamberet, 2005). Bununla birlikte Yang vd. (2019); stratlingite faz bileşiminin Si/Al ve Ca/Al'nin atomik oranı için sırasıyla 0.42-0.56 ve 1.01-1.22 aralığında olduğunu bildirmiştir. EDS analizi, 10 noktasında yer alan kristalin elementel bileşimi bu orana benzerliğini göstermiştir (Si/Ca=0,48 ve Al/Ca=0,91, Şekil 5.56b). Stratlingite kristalleri, kararsız hidratlarla önden reaksiyona girerek dönüşümünü önler veya yavaşlatır, böylece dayanım gelişimini olumlu etkiler (El-Hamid ve Radwan, 2019; Zapata vd., 2020). Bu durum dönüşüm reaksiyonuna bağlı meydana gelen dayanım kayıplarının mümkün mertebe önüne geçilmesine olanak sağlamaktadır.



(a)

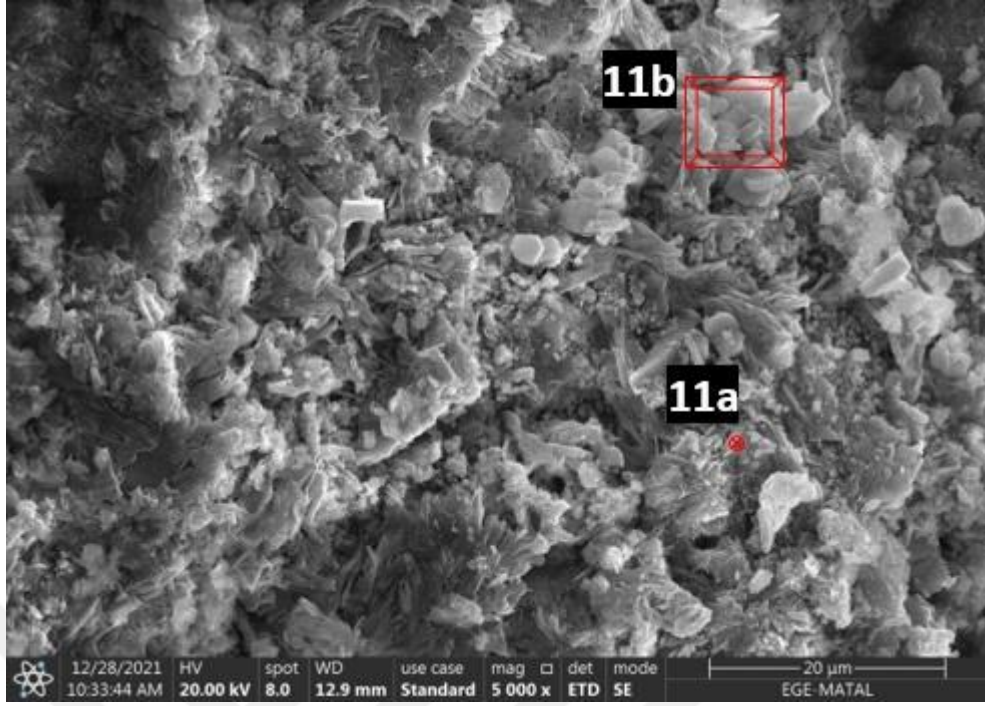


(b)

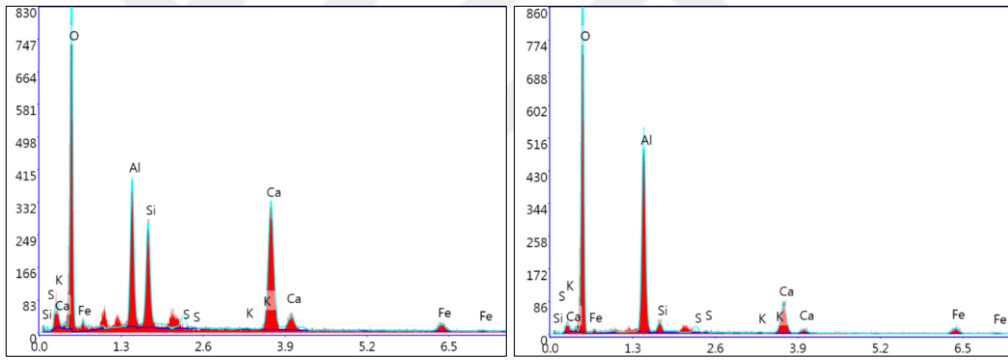
Şekil 5.56 (a) 28 günlük harçlardaki stratlingite topluluklarının yüksek büyütme (20000x) SEM görüntüsü, (b) 10. noktanın EDS spektrumu (C_2ASH_8).

400 günlük harç numunelerin genel bir mikro yapı görüntüsü Şekil 5.57a'da sunulmaktadır. Yaşlanma, numune boyunca yaklaşık 2-3 µm yayılan iğne şeklindeki stratlingite kristallerinin boyutunda bir azalmaya neden olmuştur. Stratlingite kristalinin boyutundaki bu azalmaya Okoronkwo ve Glasser (2016) de değinmiştir. Yaptıkları çalışmada, kuru ortamlarda gözlemlenen stratlingitin nemli koşullarda sentezlenen stratlingitten çok daha küçük olduğunu tespit etmişlerdir. Bu durum, XRD analizinde oluşan küçük boyutlu kristallerin düşük saptanabilirliğinin de bir nedeni olabilir. Bu küçük iğnelere 11.noktanın elementel bileşimi EDS spektrumu ile hesaplanmıştır, stratlingite fazının teorik oranlarına yakın değerler elde edilmiştir (Si/Ca=0,55, Al/Ca=0,81, Şekil 5.57b). Öte yandan, maksimum boyutu 5 µm'den küçük olan altıgen kristallerin varlığı da belirlenmiştir. Bu altıgen kristallerin Al/Ca oranı, kararlı AH₃ olduklarını doğrulayan EDS spektrumu oranına sahiptir (Şekil 5.57c). AH₃'ün benzer morfolojisi Litwinek ve Madej (2020), tarafından da rapor edilmiştir. Bu bulgu, stratlingite oluşumu ile birlikte zamana bağlı olarak bazı dönüşüm reaksiyonlarının da gerçekleştiğini ortaya koymuştur.

İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük mikrosilis katkılı KAC numuneleri: 21 gün boyunca 50°C'de ısıtılmış 28 günlük ve 400 günlük numunelerin çatlak yüzeylerinden yakalanan iki ayrı SEM görüntüsü sırasıyla Şekil 5.58a ve 5.58b'de sunulmaktadır. Ön ısıtma, mikro yapının genel gözenekliliğini arttırmıştır. Stratlingite kristalleri ve kararlı AH₃ hidratları, ön ısıtmadan sonra hala gözlemlenebilmektedir (Şekil 5.58a). İncelemeler, stratlingitin ön ısıtma altında stabilitesini koruduğunu göstermiştir. Yaşlanma, stratlingite oluşumunu daha da arttırmasına rağmen, AH₃ hidratların oluşumunun da artışı ile birlikte porozitede artışlar göstermiştir (Şekil 5.58b). Bu gözlem, DTA/TG eğrilerinin kütle kaybı analizinde, stratlingite ile birlikte yüksek miktarlarda görülen kararlı fazların varlığını desteklemektedir (Şekil 5.46c).



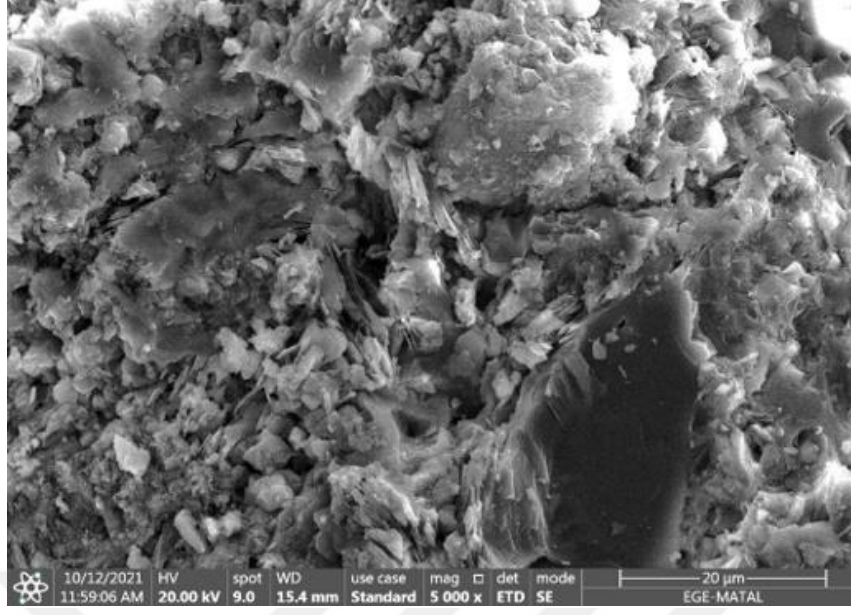
(a)



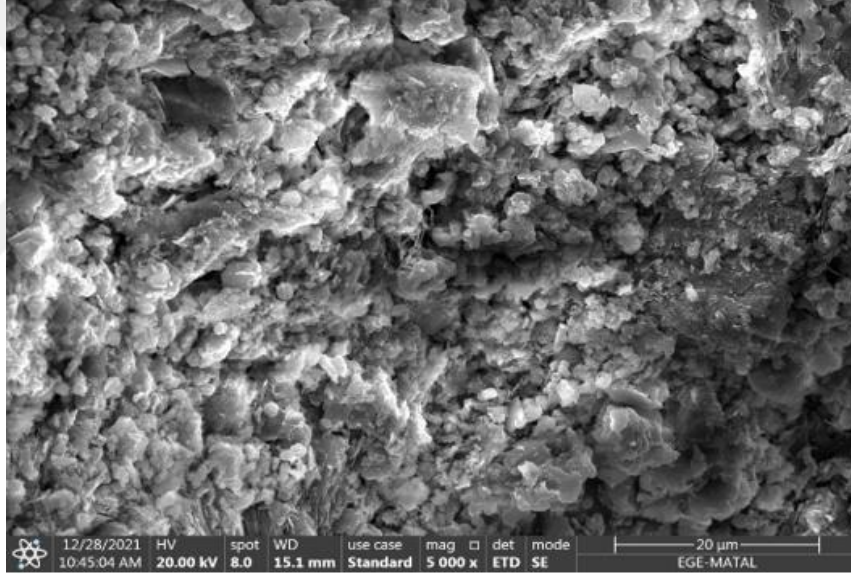
(b)

(c)

Şekil 5.57 a) Mikrosilis içeren 400 günlük numunenin genel mikroyapı görüntüsü b) 11a noktasının EDS spektrumu (C_2AH_8), c) 11b numaralı bölgenin (AH_3) EDS spektrumu



(a)

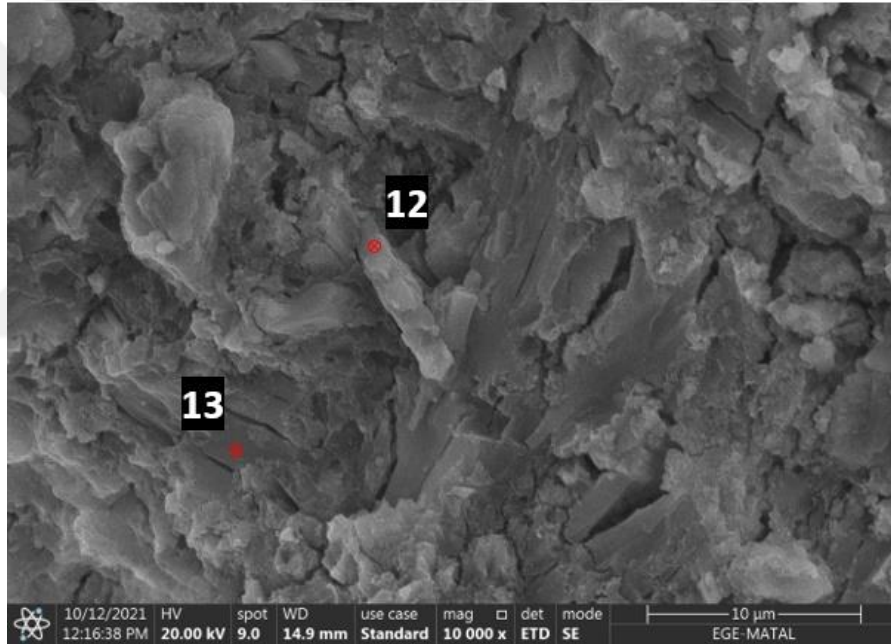


(b)

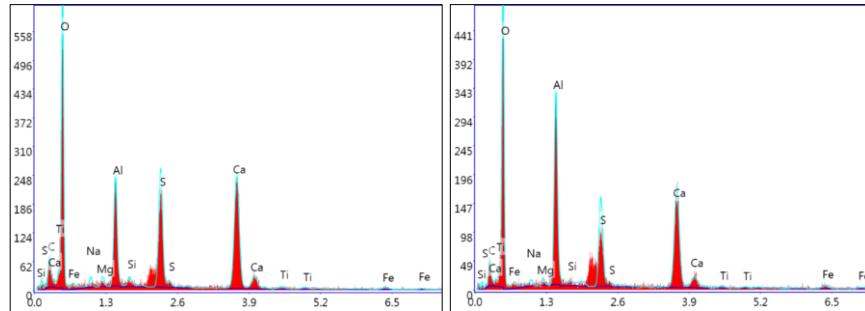
Şekil 5.58 Mikrosilis katkısı ilave edilmiş, önceden ısıtılmış numunelerin genel mikroyapı görüntüsü a) 28 günlük harç, b) 400 günlük harç

Sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$) kürlenen 28 günlük ve 400 günlük anhidrit alçı katkılı numuneler: SEM analizi, sürekli laboratuvar ortamına maruz bırakıldıktan 28 gün sonra incelenen numunelerde sıkı ve yoğun bir mikroyapı göstermiştir (Şekil 5.59a). Sıkışmış plakalarla dolu masif matris yapısına gömülü 8-10 μm uzunluğunda iğne benzeri kristaller gözlenmiştir. 12. noktaya uygulanan EDS spektrumlarına göre S/Ca ve Al/Ca element oranları sırasıyla 0,70 ve 0,67 olarak

hesaplanmıştır (Şekil 5.59b). Bu oranlar, etrenjit için teorik olarak beklenen aralıklardan daha yüksektir ($S/Ca=0,1-0,5$, $Al/Ca=0,1-0,3$, eğim) (Lamberet, 2005; Li vd., 2021). 13 noktasından (Şekil 5.59c) EDS spektrumu ile tespit edilen plakaların S/Ca ve Al/Ca oranlarının sırasıyla 0,59 ve 1,31 olduğu görülmüştür. KAC'ın %50'si anhidrit alçı ile değiştirildiğinden, gözlenen Al ve S bakımından zengin hidratasyon ürünlerinin oluşumu, yarı kuru laboratuvar kür koşullarında bile 28 günde mukavemet gelişimine katkıda bulunduğunu göstermektedir. Son vd. (2018), nemli ortam altında KAC'da etrenjit oluşumu ile ilgili $CaSO_4$ ilavesinin kritik rolünü bildirmiştir. $CaSO_4$ ile gelişen etrenjit oluşumu, yarı kararlı hidratların oluşumunu baskılamış ve bunların kararlı hidratlara dönüşümünü sınırlamıştır.



(a)



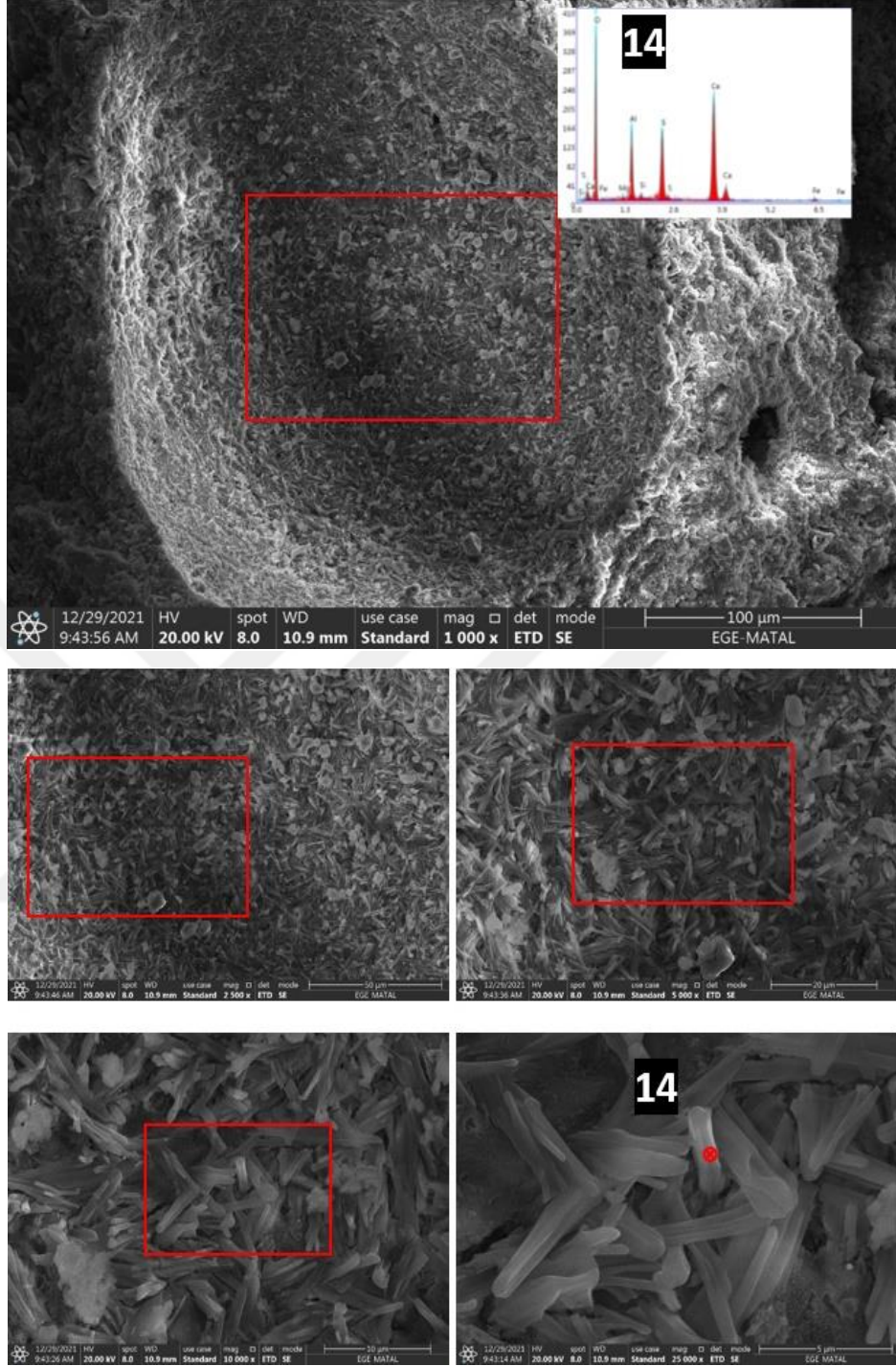
(b)

(c)

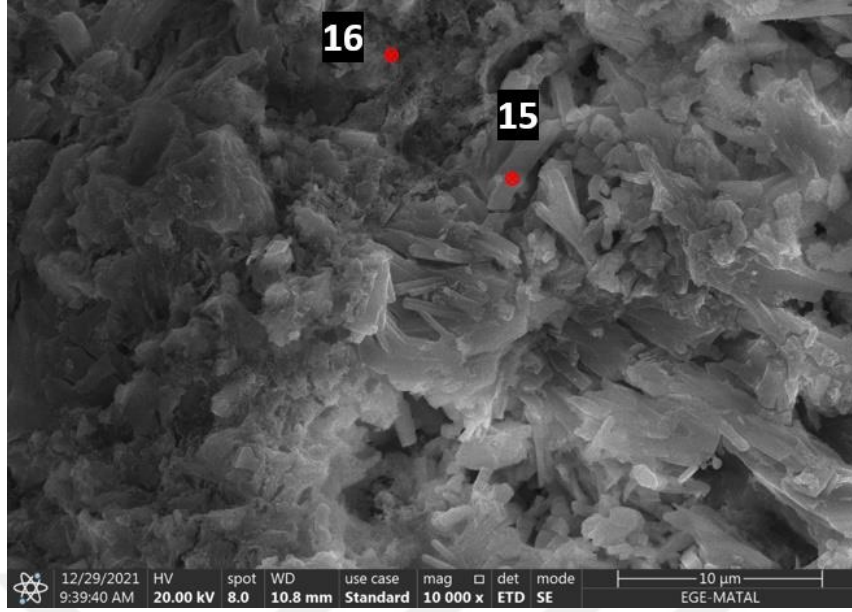
Şekil 5.59 a) 28 günlük anhidrit alçı katkılı numunelerin SEM görüntüsü, b) 12. noktanın EDS spektrumu (etrenjit), c) 13. noktanın EDS spektrumu (yüksek S/Ca ve Al/Ca oranına sahip masif ürün).

Yaşlanma ile gözenek boşluklarında 5 µm'den kısa iğne benzeri kristallerin (S ve Ca bakımından zengin) oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.60). EDS spektrumu tarafından 14.noktada belirlenen iğne benzeri kristallerin S/Ca ve Al/Ca oranları sırasıyla 0,52 ve 0,53'tür. Matris yapısının Al bakımından zengin sülfalüminat hidrat yapısı ile karışmış etrenjit kristallerinin varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.61a). 15 noktasından EDS spektrumu ile belirlenen etrenjit kristallerinin S/Ca ve Al/Ca oranları sırasıyla 0,62 ve 0,40'tır (Şekil 5.61b). EDS spektrum hesaplamaları, sülfalüminat hidrat kalıntısının etrenjit ve monosülfat arasında bir ara element bileşimi sergilediğini gösterdiği sonucunu çıkarmıştır (S/Ca=0,34, Al/Ca=0,37, Şekil 5.61c).

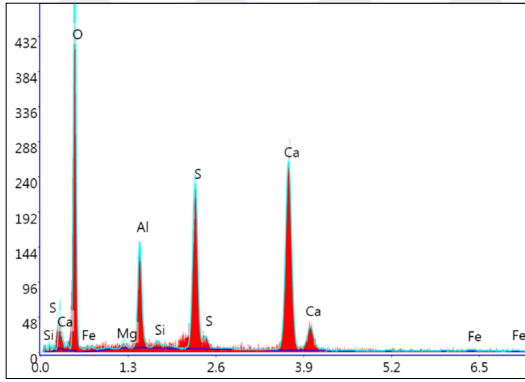
Kompakt matris içine gömülü kristal yapıları bazı ince plakalar (Şekil 5.62a'daki kırmızı oklar) tespit edilmiştir. Söz konusu yapıların EDS spektrum analizi, monosülfata yakın element bileşimi sergilemektedir (S/Ca=0,31, Al/Ca=0,51) (Şekil 5.62b). Son vd. (2018), CaSO₄ ilavesinin kalsiyum alüminat çimentosunda monosülfat oluşumuna yol açtığını ve bu hidratın gözenek doldurma etkisinin uzun vadede basınç dayanımı gelişimine katkıda bulunduğunu bildirmiştir. Benzer bir çalışma Lamberet (2005) tarafından gerçekleştirilmiş olup, kalsiyum sülfatın tükenmesine bağlı olarak, etrenjitin kalan kalsiyum alüminatla reaksiyona girerek kalsiyum monosülfat (AFm) fazı oluşturduğu tespit edilmiştir.



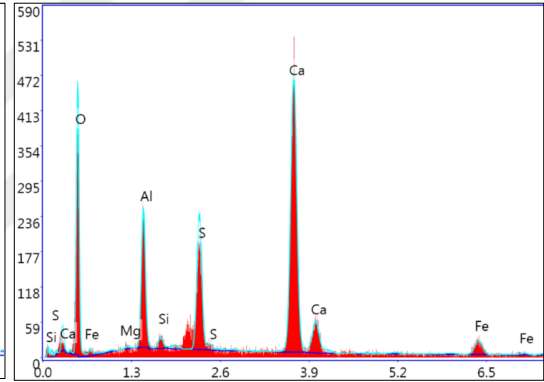
Şekil 5.60 Anhidrit alçı katkılı 400 günlük KAC numunelerin gözenek boşluklarında altıgen iğne benzeri etrenjit oluşumu ve nokta 14'ün EDS spektrumu.



(a)

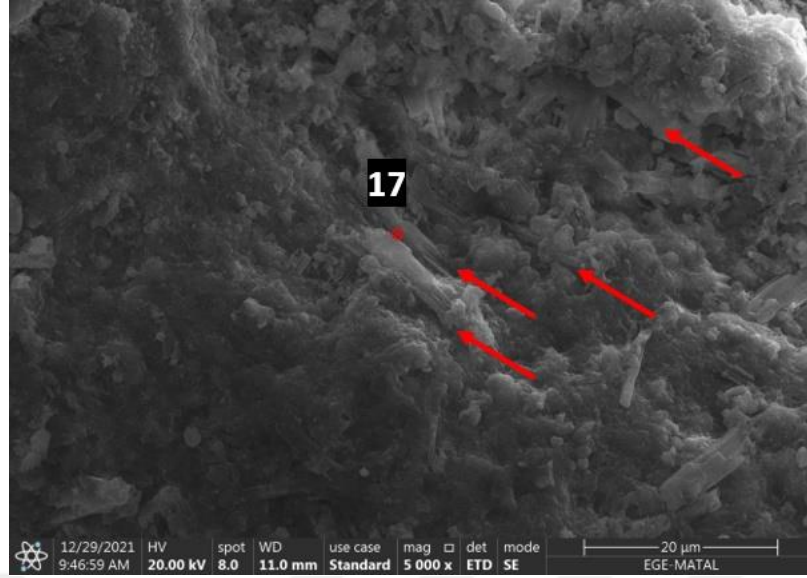


(b)

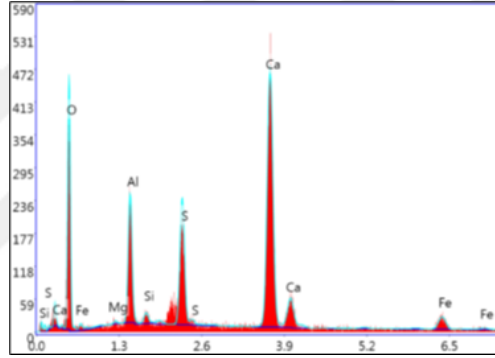


(c)

Şekil 5.61 a) Anhidrit alçı katkılı 400 günlük KAC numunelerinin matris mikro yapısı, b) 15. noktanın EDS spektrumu (etrenjit), c) 16. noktanın EDS spektrumu (Al bakımından zengin sülfoalüminat kalıntısı).



(a)

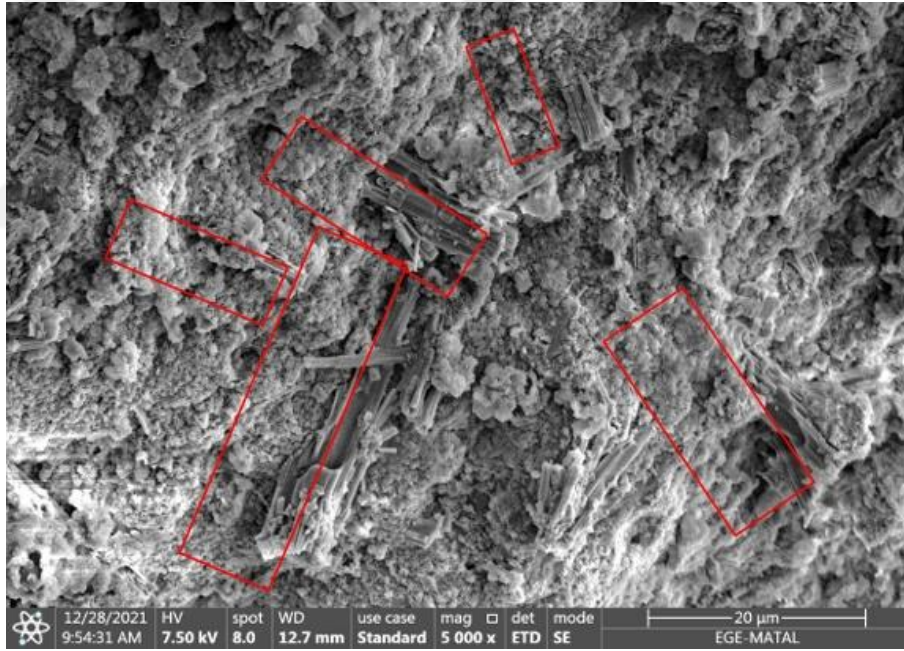


(b)

Şekil 5.62 Anhidrit alçı katkılı 400 günlük numunelerinin matris mikro yapısı, a) Masif matris içine gömülü plaka benzeri kristaller, b) 17. noktanın EDS spektrumu (monosülfat)

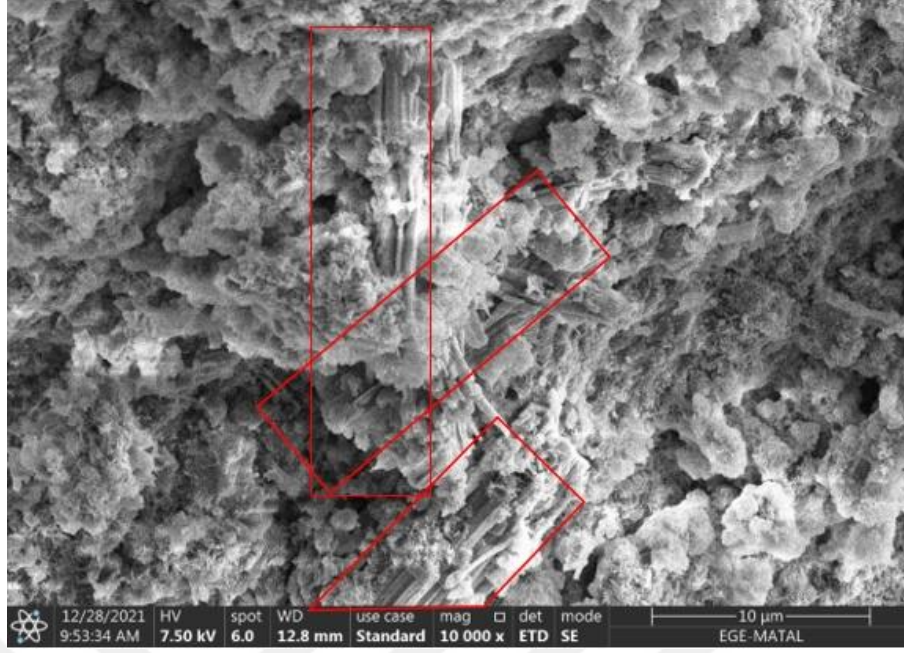
İlk 21 gün 50°C ön ısıtmaya tabi tutulan ve ardından ortam hava koşullarında (20±5°C) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük anhidrit alçı katkılı KAC numuneleri: SEM analizleri, ön ısıtmanın, anhidrit alçı katkılı numunelerin mikro yapısında büyük ölçüde bir farklılığa neden olduğunu, özellikle etrenjit kristal yapısının önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir (Şekil 5.63a). Önceden var olan etrenjit kristallerinin çoğu, aşırı kurutma nedeniyle deforme olmuş, büzüşmüş ve kristal yapısı önemli ölçüde bozulmuştur (Şekil 5.63a ve 5.63b, kırmızı dikdörtgenler). Zhou ve Glasser (2001), 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda metaetrenjit adı verilen ayrılmış etrenjit kalıntısının oluşabileceğini iddia etmiştir. Etrenjit 32 molekül su içerirken, metaetrenjit olarak ayrılan formda, miktarı zamana bağlı olarak 10-13

molekül su bulundurur. Metatrenjit, uzun vadede düşük nem koşullarında monosülfat fazına dönüşebilir (Fridrichova vd., 2016). Deforme olmuş kristal yapıdan dolayı XRD analizi ile metaetrenjit oluşumunu tespit etmek de zordur. S/Ca ve Al/Ca oranları açısından hesaplanan metaetrenjitin elementel bileşimleri sırasıyla 0,42-0,48 ve 0,25-0,30 aralığındadır. Bu oranlar etrenjitin teorik oranlarına yakındır. Temel fark, elementel bileşim açısından su moleküllerinin miktarıdır. Etrenjitin böyle bir kristal değişimi, önceki bölümlerde bildirildiği gibi, basınç dayanımı değerlerini olumsuz etkilemiştir. Xu vd. (2012), yaptığı bir çalışmada farklı kür sıcaklıklarının üçlü çimentolu sistemin (PC/KAC/CaSO₄) hidratasyon süreci üzerindeki etkisini değerlendirmiş ve kür sıcaklığındaki artış ile etrenjitten (AFt) kalsiyum monosülfoalüminat'a dönüşüm olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca sıcaklıktaki artışın hamurun porozite dağılımını da etkilediği tespit edilmiştir.



(a)

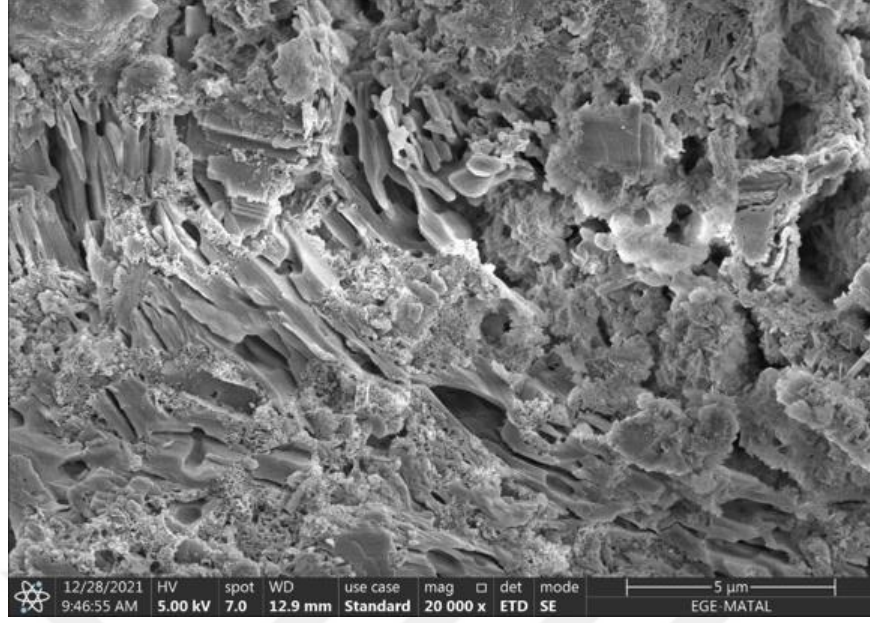
Şekil 5.63 Ön ısıtmaya maruz bırakılan 28 günlük CaSO₄ katkılı numunelerin çatlak yüzeyinde etrenjit kalıntıları (metaetrenjit)



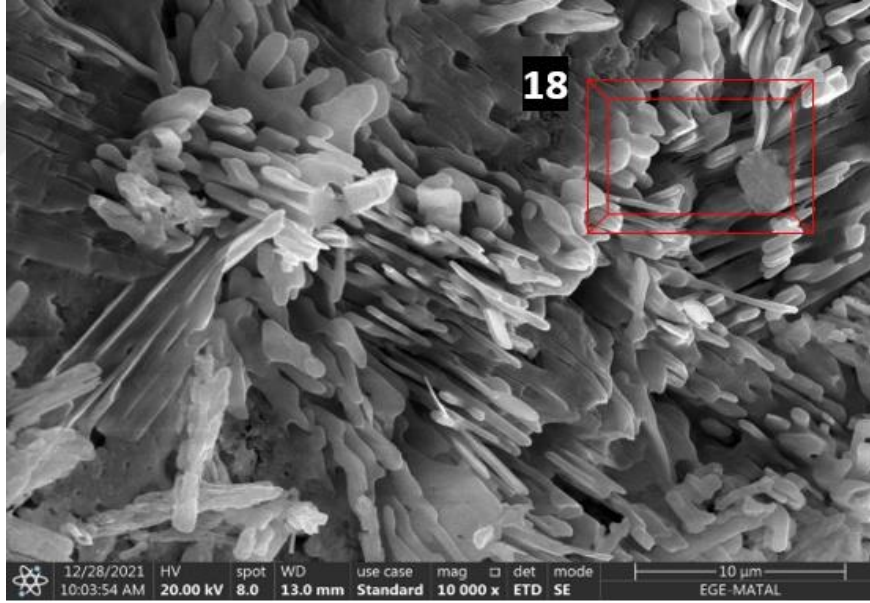
(b)

Şekil 5.63 Devamı

Ön ısıtma uygulanan başka bir matris mikroyapı görüntüsü Şekil 5.64'de sunulmaktadır. Sürekli laboratuvar ortamında kürlenmiş 28 günlük CaSO_4 katkılı numunelerin matris yapısı yüksek S/Ca ve Al/Ca oranına sahip masif bir ürünle kaplanırken (Şekil 5.59a'da daha önce sunulduğu gibi), bu ürün ön ısıtma nedeniyle büzüşmüş ve katmanları ayrılmıştır (Şekil 5.64). Ön ısıtma nedeniyle hidrasyon ürünleri reaksiyona uğradığından mukavemet de olumsuz etkilenmiştir. Ön ısıtmadan sonra gözlemlenen farklı geometriye sahip kalsiyum sülfoalüminat kalıntısının bir başka SEM görüntüsü Şekil 5.65a'da sunulmaktadır. Bu yapının elementel bileşimi, bölge 18'den EDS spektrum analizi ile belirlenmiştir (S/Ca=0,35 ve Al/Ca=0,66, Şekil 65b).

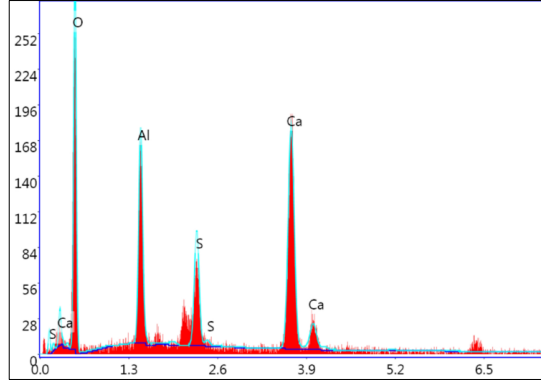


Şekil 5.64 Anhidrit alçı ilave edilmiş numunelerin ön ısıtma nedeniyle matris mikroyapı modifikasyonunu temsil eden SEM görüntüsü.



(a)

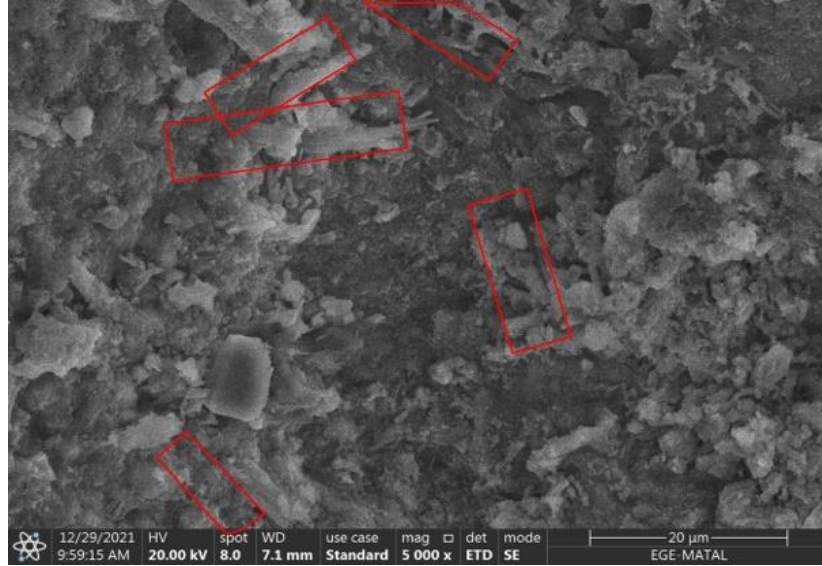
Şekil 5.65 a) Ön ısıtma uygulanmış anhidrit alçı katkılı 28 günlük numunelerin matris mikroyapı değişikliğini temsil eden SEM görüntüsü, b) 18. bölgenin EDS spektrumu (alümina açısından zengin kalsiyum sülfat kalıntısı)



(b)

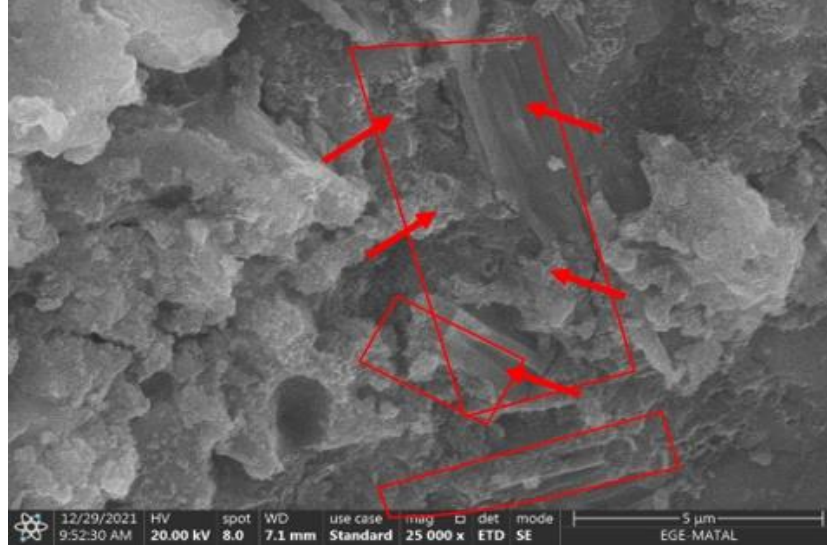
Şekil 5.65 Devamı

Ön ısıtma uygulanmış CaSO_4 katkılı 400 günlük numunelerin çatlak yüzeylerinde metaetrenjit izleri gözlenmiştir (Şekil 5.66a ve 5.66b). Bu izlerin çevresinde mikron altı çatlaklar da göze çarpmaktadır (Şekil 5.66b). Çatlak yüzeyine dik olarak yığılmış alüminat bakımından zengin hidratların istiflenmiş plakalarından oluşan 400 günlük matris mikro yapısı (Şekil 5.67)'da görülmüştür. Bu yapı, porozitesindeki kısmi artışı rağmen ön ısıtmaya maruz kalan 28 günlük numunedan alınan görüntülerden (Şekil 5.64) çok farklı değildir.



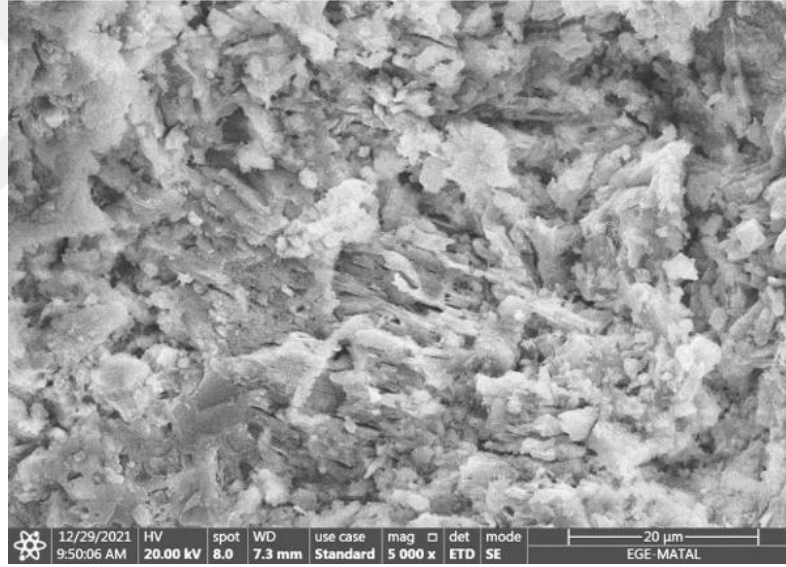
(a)

Şekil 5.66 a) Ön ısıtmaya tabi tutulmuş CaSO_4 katkılı 400 günlük numunelerin çatlak yüzeyinde gözlenen metaetrenjit izleri, b) Mikro çatlaklı etrenjit izleri (kırmızı oklar)



(b)

Şekil 5.66 Devamı



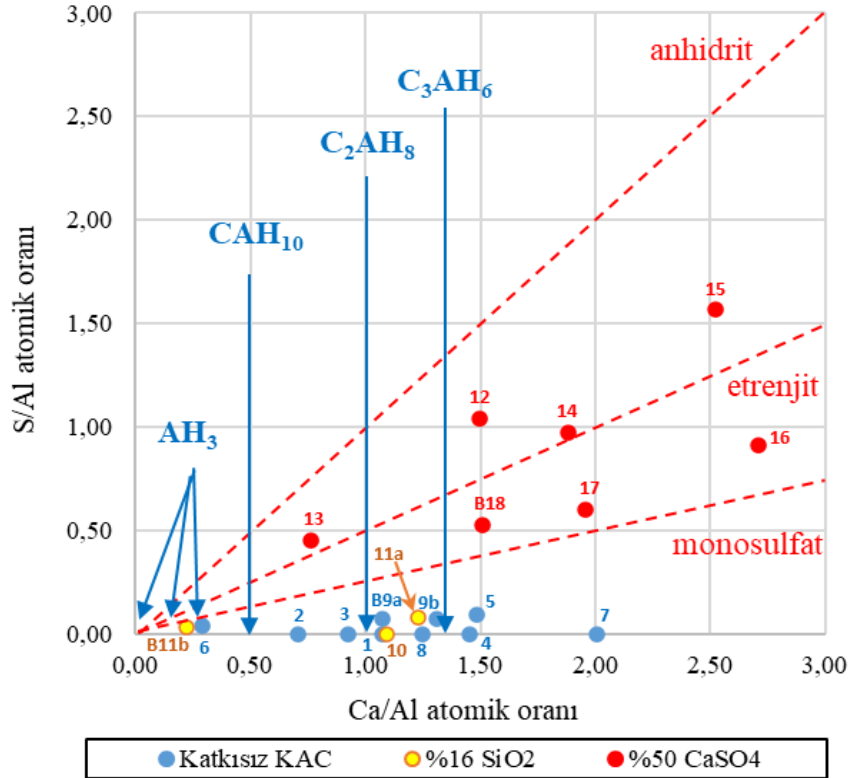
Şekil 5.67 Ön ısıtmaya maruz bırakılan CaSO₄ katkılı 400 günlük numunelerin matris mikro yapısı

Farklı morfolojiler sergileyen kristal hidratlar ve dönüşüm ürünleri üzerinde toplam 20 EDS analizi (17 nokta ve 3 bölge) yapılmıştır. Mikro yapının modifikasyonunu daha iyi yansıtmak için her harç tipi ve kürlenme koşulunu temsil eden kristallerin seçilmesine dikkat edilmiştir. EDS analizinden elde edilen atomik oranlar, sırasıyla katkısız KAC, mikrosilis katkılı ve anhidrit alçı katkılı olarak gruplandırılarak sınıflandırılmıştır. Tablo 5.3, EDS destekli SEM analizinin çıktılarını özetlemek amacıyla hazırlanmıştır.

Tablo 5.3 EDS analizi gerçekleştirilen katkısız ve katkılı örneklerin atomik oranların listesi ve ilgili spektrumlara ait özet bilgiler (* : Atomik oranı 0,05'den düşük)

| | Nokta kodu | Spektrum şekil no | EDS analizindeki atomik oranlar | | | | | Özet bilgiler |
|-----------------------|------------|-------------------|---------------------------------|-------|------|------|-------|--|
| | | | Al/Ca | Si/Ca | S/Ca | S/Al | Ca/Al | |
| Katkısız KAC | 1 | Şekil 5.48b | 0,93 | * | * | * | 1,07 | C ₂ AH ₈ teorik yapısına benzer |
| | 2 | Şekil 5.48c | 1,41 | * | * | * | 0,71 | CAH ₁₀ ve C ₂ AH ₈ arasında yarı kararlı hidrat yapısı |
| | 3 | Şekil 5.49b | 1,08 | * | * | * | 0,92 | C ₂ AH ₈ teorik yapısına benzer |
| | 4 | Şekil 5.49c | 0,69 | * | * | * | 1,45 | C ₃ AH ₆ teorik değerine benzer |
| | 5 | Şekil 5.50b | 0,67 | 0,11 | 0,07 | 0,10 | 1,48 | C ₃ AH ₆ teorik değerine benzer |
| | 6 | Şekil 5.51b | 3,47 | * | 0,14 | * | 0,29 | AH ₃ 'ün teorik değerinin üst sınırına yakın |
| | 7 | Şekil 5.52b | 0,50 | * | * | * | 2,00 | Yüksek kalsiyum içeren dönüşüm ürünü |
| | 8 | Şekil 5.53b | 0,80 | * | * | * | 1,25 | C ₃ AH ₆ teorik değerine benzer |
| | B9a | Şekil 5.55b | 0,93 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 1,07 | C ₂ AH ₈ 'in teorik bileşimine yakın küçük lifli kristaller demeti |
| | 9b | Şekil 5.55c | 0,76 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 1,31 | C ₃ AH ₆ 'nın teorik değerine yakın yamuk şekilli kristal |
| Mikrosilis katkılı | 10 | Şekil 5.56b | 0,91 | 0,48 | * | * | 1,09 | Stratlingite teorik değerine yakın |
| | 11a | Şekil 5.57b | 0,81 | 0,55 | 0,07 | 0,08 | 1,23 | Stratlingite teorik değerine yakın |
| | B11b | Şekil 5.57c | 4,53 | 0,23 | 0,15 | * | 0,22 | Altıgen kristal demeti, yüksek silis içeriğine sahip teorik AH ₃ aralığı ile eşleşmekte |
| Anhidrit alçı katkılı | 12 | Şekil 5.59b | 0,67 | 0,05 | 0,70 | 1,04 | 1,49 | Etrenjitin teorik eğiminden biraz daha yüksek (kükürt bakımından zengin) |
| | 13 | Şekil 5.59c | 1,31 | * | 0,59 | 0,45 | 0,76 | Etrenjitin teorik eğimine yakın |
| | 14 | Şekil 5.60 | 0,53 | * | 0,52 | 0,97 | 1,88 | Tam olarak etrenjitin teorik eğiminde |
| | 15 | Şekil 5.61b | 0,40 | * | 0,62 | 1,57 | 2,52 | Etrenjitin teorik eğiminden biraz daha yüksek (kükürt bakımından zengin) |
| | 16 | Şekil 5.61c | 0,37 | * | 0,34 | 0,91 | 2,71 | Sülfo-alüminat hidrat kalıntısı, etrenjit ve monosülfat arasında bir ara element bileşimi |
| | 17 | Şekil 5.62b | 0,51 | 0,05 | 0,31 | 0,60 | 1,96 | Sülfo-alüminat hidrat kalıntısı, etrenjit ve monosülfat arasında bir ara element bileşimi |
| | B18 | Şekil 5.65b | 0,66 | * | 0,35 | 0,53 | 1,51 | Alüminyum açısından zengin kalsiyum sülfo-alüminat kalıntısı |

Tablo 5.3'teki değerlendirmelere dayanarak, Şekil 5.68'de her kristal analizi için kükürt/alüminyum (S/Al) oranına karşı kalsiyum/alüminyum (Ca/Al) atom oranı değerleri çizilmiŐtir. Alüminat hidratların teorik Ca/Al oranları ve anhidrit, etrenjit ve monoslfatın S/Al oranı eğimleri de karşılaştırma amacıyla grafik üzerinde gösterilmiştir.

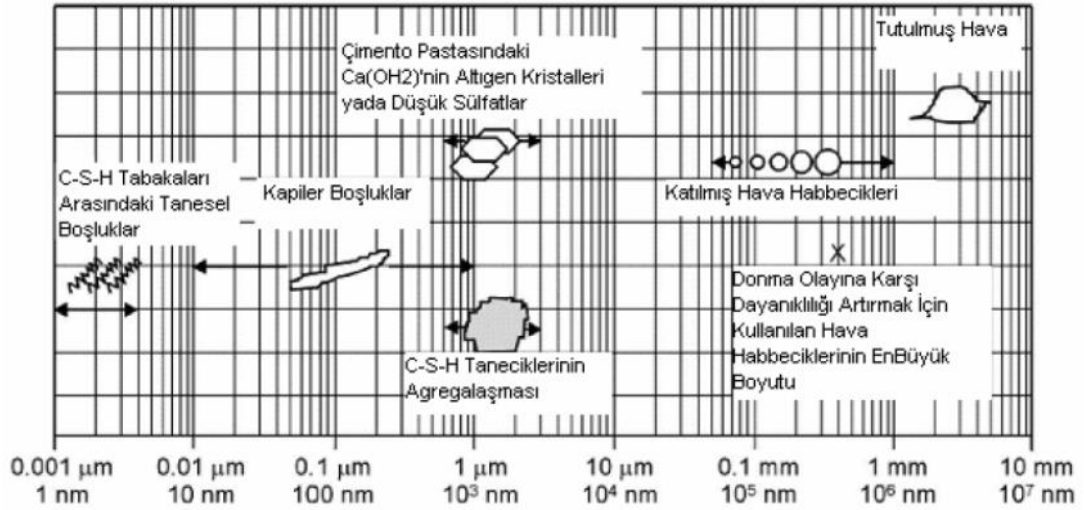


Şekil 5.68 Her element analizi için S/Al oranına karşı zilen Ca/Al atomik oranı (Mavi çizgiler, alüminat hidratların teorik Ca/Al oranlarını ve kırmızı noktalı çizgiler, sırasıyla anhidrit, etrenjit ve monoslfatın S/Al oranı teorik eğimlerini gösterir. B harfli olan noktalar bölgesel EDS analizi olduğunu belirtmek için eklenmiştir.)

5.3.4 Civa Porozimetre Analizleri

Çimento bünyesinde oluşan boşluklar, karŐım suyunun uzaklaŐması ile meydana gelen, düzensiz Őekillere sahip ve birbiriyle bağlantılı boŐluklardır. Bu boşluklar zamanla birlikte hidrate ürünlerle kapanma eğilimine girmektedir ve bunun sonucunda imento esaslı malzemelerin geçirimsizliği azalmaktadır (Mehta ve Monteiro, 2006).

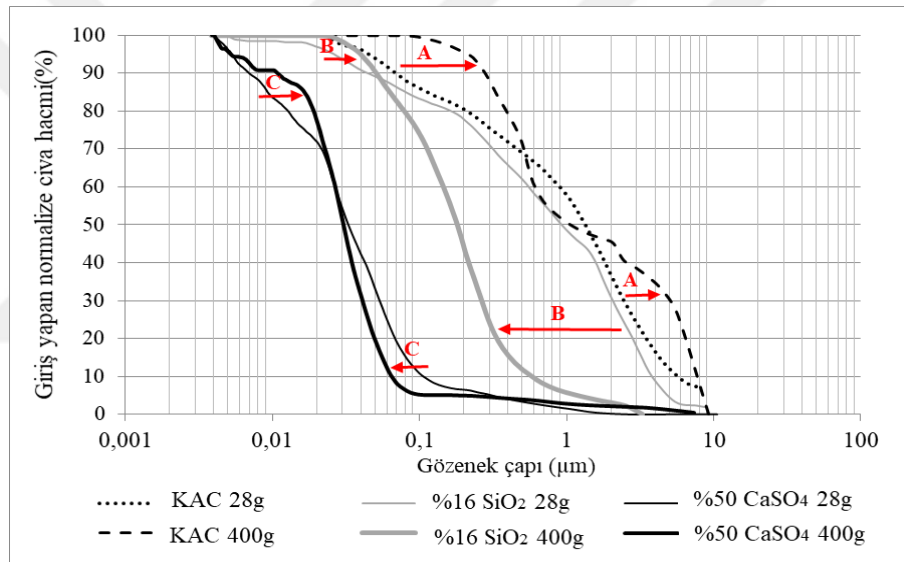
Porozite oranı ve boşluklar arasında bağlantı kurulması, malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Porozitede meydana gelen artış, çimentolu sistemlerdeki geçirimsizliğin artmasına sebebiyet vererek zararlı iyonların yapıya girişini arttırır. Buna bağlı olarak malzemenin zamana bağlı dayanımı azalmaya başlamaktadır. Çimentolu sistemlerde boşluk yapısı genel olarak; jel boşluklar, kapiler boşluklar ve tutulmuş veya katılmış hava boşlukları olmak üzere üç bölümde incelenmektedir (Tekin vd., 2011). Ancak betondaki boşlukların yapısından dolayı daha geniş bir sınıflandırma da yapılmıştır. Bu sınıflandırma yapılırken, nanometre (nm) boyutundan milimetre (mm) boyutuna kadar geniş bir aralık dikkate alınmıştır (Mehta ve Monteiro, 2006). Çimentolu sistemlerde oluşan bu geniş aralıktaki boşluk yapısı ve sınıflandırması Şekil 5.69'da görülmektedir.



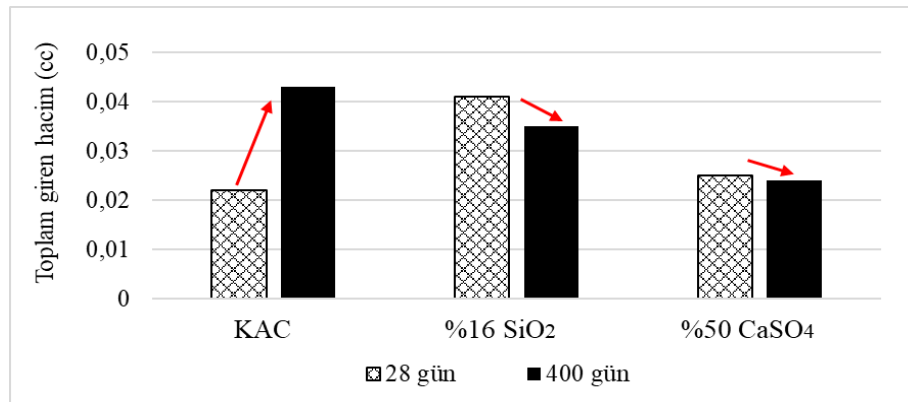
Şekil 5.69 Çimentolu sistemlerin boşluk yapısı ve sınıflandırması (Tekin vd., 2011)

Gözenek boyutu dağılımına ait giriş yapan normalize edilmiş kümülatif civa hacmi % cinsinden Şekil 5.70a'da sunulmaktadır. Bu eğriler, harç numunelerinin gözenek boyutu dağılım özelliklerini karşılaştırmak için kullanılmıştır. 10 µm'nin altındaki boşlukların (ağırlıklı olarak kapiler boşluklar) neden olduğu porozite değerleri, Şekil 5.70b'de sunulan toplam civa girişi hacmi ile hesaplanmıştır. 28 günlük sürekli laboratuvar ortamında kürlenmiş (20±5°C, 60±20% RH) harçlardan elde edilen gözenek boyutu dağılımı grafikleri, katkısız KAC ve SiO₂ katkılı numunelerin gözenek karakteristiklerinin yaklaşık olarak benzer olduğunu, anhidrit alçı katkılı numunelerin ise daha ince bir gözenek boyutu dağılımı sergilediğini açıkça

göstermiştir. Harçların yaşlanmasıyla, katkısız KAC harcının gözenek boyutu dağılımında genişleme olmuştur. 10 μm 'nin altındaki gözeneklere bağlı oluşan porozite de zamanla birlikte %5,9'dan %11'e yükselmiştir. Gözeneklerdeki boyut artışı, katkısız KAC harcında gözlemlenen dönüşüm reaksiyonlarına bağlanabilir (El Hafiane vd., 2014). Diğer yandan, her iki katkı modifikasyonunda da gözenek boyutunda azalma gözlemlenmektedir (Şekil 5.70a, kırmızı oklar B ve C). 10 μm 'nin altındaki gözeneklere bağlı hesaplanan porozite değerleri, katkı ilavesi durumunda azalmıştır (Şekil 5.70b). Mikrosilis ve anhidrit alçının katkı olarak eklenmesi durumunda stratlingite ve etrenjit oluşumunun dönüşüm reaksiyonlarını baskıladığı ve gözeneklilikte azalmaya neden olduğu sonucuna varmak mümkündür.



a)

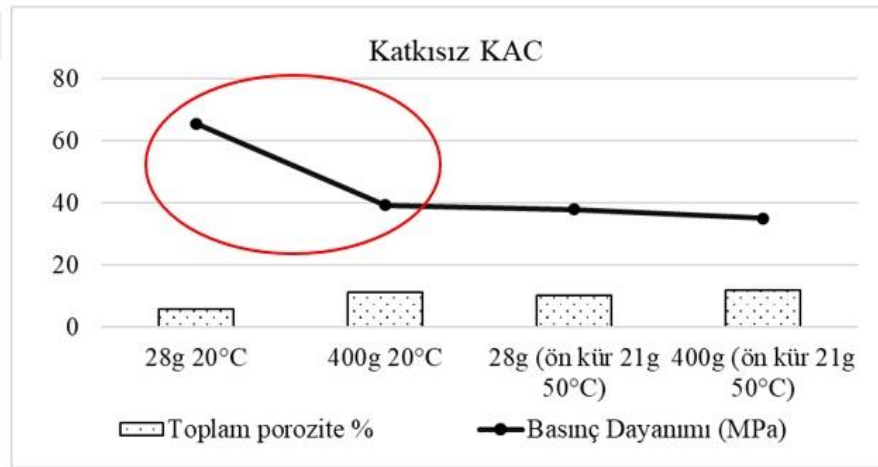


b)

Şekil 5.70 (a) Gözenek boyut dağılımı, (b) Toplam giriş yapan hacim

Mikrosilis ve anhidrit alçının katkı olarak eklenmesinin porozite sonuçlarına etkisi basınç dayanımı değerleriyle de yüksek oranda ilişkilidir.

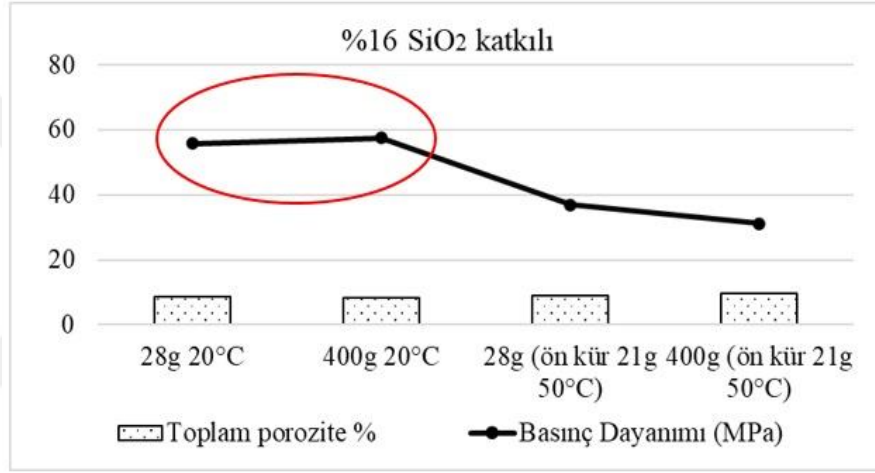
Katkısız KAC numunelerinin sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^\circ\text{C}$) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük örnekleri üzerinde yapılan çalışmalarda, zamana bağlı olarak porozite oranı %5,77'den %11,11'e çıkmıştır. Porozitedeki bu artış, zamana bağlı olarak yarı kararlı hidratların kararlı hidratlara dönüşümü ile ilişkilendirilebilir. 28.gün ile 400.gün arasındaki dönemde porozite artışına bağlı olarak basınç dayanımında da düşüş meydana gelmiştir (65,6 MPa'dan 39,4 MPa'ya düşmüştür). İlk 21 gün 50°C ön ısıtma etkisinde bırakılan örnekler için ise, 28.günde %10,39 olan porozite değeri 400.güne kadar kısmi artış göstererek %11,75'e çıkmıştır. Buna bağlı olarak basınç dayanımında da kısmi azalma görülmüştür (37,9 MPa'dan 35,1 MPa'ya düşmüştür). Katkısız KAC numunelerinde, ön ısıtma ve yaşlanmaya bağlı dönüşüm etkisi ile porozitede artışlar ve bunu destekler nitelikteki basınç dayanımlarında azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 5.71).



Şekil 5.71 Katkısız KAC harçlarda toplam porozite – basınç dayanımı ilişkisi

Mikrosilis katkılı numuneler için ise sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^\circ\text{C}$) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda, mikrosilis eklenmesi ile oluşan stratlingite fazının dönüşüm reaksiyonlarını kısıtladığı porozite analizlerinde de görülmüştür. 28.günde %8,68 olan porozite değeri yaşlanma etkisi ile birlikte %8,2'ye gerilemiştir (Şekil 5.72). Stratlingite fazının matris yapısını

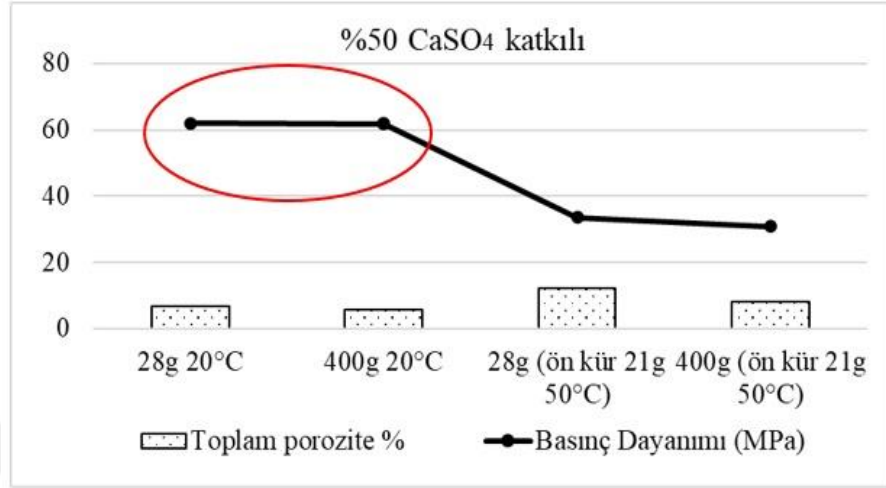
stabilize etmesi ve bunun yanında Şekil 5.70’de görüldüğü üzere gözenek boyutunda küçülme sağlaması porozitedeki azalmaları destekler bulgulardır. Ön ısıtma etkisi altında stratlingite faz yapısının bulunmasına rağmen kararlı hidratların dönüşümünün devam etmesi, 28 günlük örneklerde porozite değerlerini %9,02’ye kadar çıkarmış ve yaşlanmaya bağlı olarak %9,66’ya kadar ilerletmiştir. Porozitedeki kısmi artışa bağlı olarak basınç dayanımında %16’ya yakın azalma meydana gelmiştir (37 MPa’dan 31,2 MPa’ya düşmüştür). Bu derece yüksek dayanım azalmasını sadece porozite ile ilişkilendirmek yeterli değildir. Oluşan fazların bağlayıcılık özellikleri de basınç dayanımında etkili olmuştur.



Şekil 5.72 Mikrosilis katkıli harçlarda toplam porozite – basınç dayanımı ilişkisi

Anhidrit alçı katkıli numuneler için ise sürekli laboratuvar ortamında ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$) kürlenmiş 28 günlük ve 400 günlük numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda şu bulgular elde edilmiştir. Etrejlit fazının sağladığı kararlı yapı ve dönüşüm reaksiyonlarını baskılanması sayesinde 28. günde %6,86 olan porozite değeri yaşlanma sonucu etrenjitin matrisi sıkı ve yoğun hale getirmesi ile birlikte porozite değeri %5,93’e kadar düşmüştür. Porozitedeki bu olumlu davranış basınç dayanım değerlerine de yansımış olup, 400.günde bile ilk dönemlere eşdeğer basınç dayanımı değerleri elde edilmiştir (Şekil 5.73). Ön ısıtma etkisi ile birlikte, etrenjit fazı aşırı kuruyup deforme olarak bozulmaya uğramıştır. Bünyesindeki suyu kaybederek metaetrenjit fazlarına dönüşümü (Zhou ve Glasser, 2001) poroziteyi %12,21 seviyelerine kadar çıkarmıştır. Yaşlanmaya bağlı olarak monosülfata dönüşümü ve

kararlı hidrat fazların kısmi oluşumlarının da katkısıyla porozite değeri %12,5'e kadar yükselmiştir. Ön ısıtma etkisi altında porozitede meydana gelen bu ciddi artışlar basınç dayanımını da olumsuz şekilde etkilemiştir (33,6 MPa'dan 30,8 MPa'ya düşmüştür).



Şekil 5.73 Anhidrit alçı katkıli harçlarda toplam porozite – basınç dayanımı ilişkisi

BÖLÜM 6

KATKILI VE KATKISIZ KALSİYUM ALÜMİNATLI ÇİMENTOLARIN MALİYET VE KARBON AYAK İZİ ANALİZLERİ

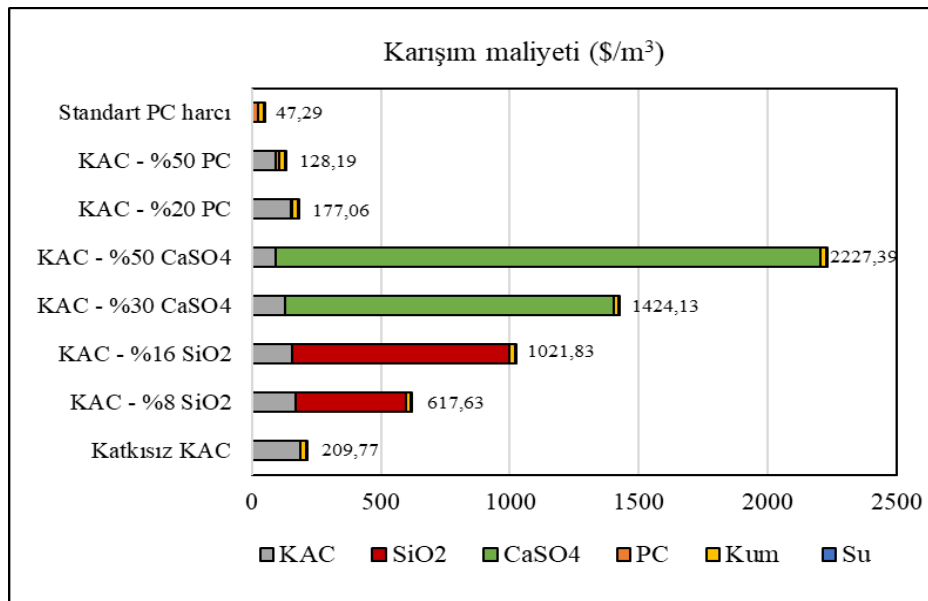
Deneysel çalışmalar kapsamında farklı oranlarda yüksek saflıkta SiO₂ ve CaSO₄ kaynakları kullanılarak kalsiyum alüminat esaslı harçlar hazırlanmış ve uzun dönemli mekanik performansları kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Bu bölümde incelenen harçların birim hacim başına malzeme maliyetleri ve CO₂ salımlarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda literatürdeki çeşitli kaynaklardan toplanan birim ağırlık maliyeti ve birim ağırlıktan CO₂ salım miktarları Tablo 6.1’de verilmiştir. Aynı zamanda yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi atık malzemelerin kalsiyum alüminat çimentosuyla saf olmayan SiO₂ kaynağı olarak kullanımının olası maliyeti de incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda harçların üretiminde kullanılan saf hammaddelerin yanında kıyaslama amacıyla atık olarak elde edilen tipik uçucu kül ve yüksek fırın cürufuna ait maliyet ve CO₂ salım değerlerine de aynı tabloda yer verilmiştir. KAC’ın CO₂ salım değeri Seo, Nawaz, Jang ve Lee (2022) tarafından PC’nin %30’u oranında daha düşük olduğu bildirilmiştir. Buna bağlı olarak Tablo 6.1’de KAC’ın CO₂ salımı hesaplanırken bu oran dikkate alınmıştır.

Tablo 6.1 Malzemelerin birim maliyetleri ve CO₂ salım değerleri

| Malzemeler | Maliyet (\$/kg) | CO ₂ salımı (kg/kg) |
|-------------------|--------------------|--------------------------------|
| KAC | 0,36 ^A | 0,65 ^G |
| SiO ₂ | 10,21 ^B | 0,01 ^H |
| CaSO ₄ | 8,17 ^C | 0,09 ^I |
| PC | 0,05 ^D | 0,93 ^{F, I} |
| İnce agrega | 0,01 ^E | 0,003 ^E |
| Su | 0,001 ^F | 0,001 ^F |
| UK | 0,01 ^F | 0,03 ^{F, H} |
| YFC | 0,03 ^F | 0,04 ^F |

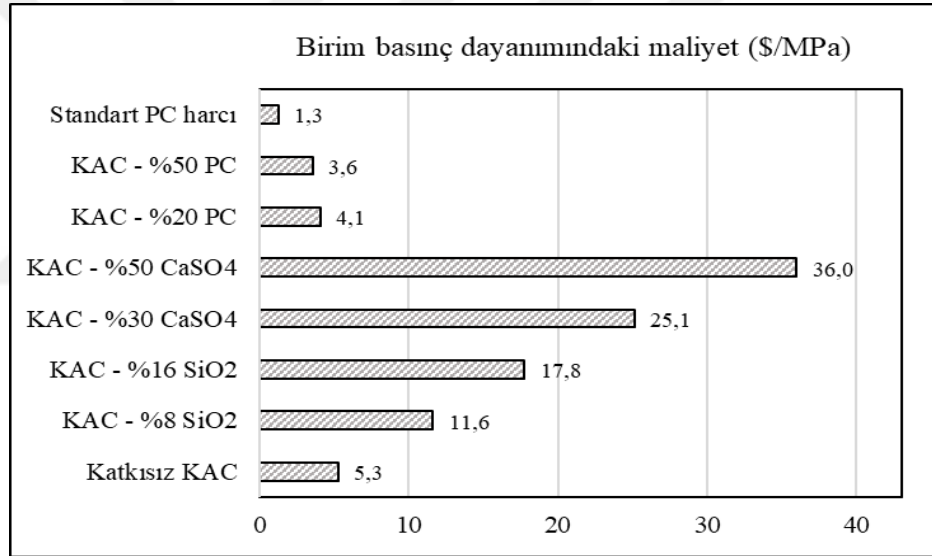
A: Malzeme alımı, Ekim 2020; B: Malzeme alımı, Nisan 2019; C: Malzeme alımı, Nisan 2019; D: Malzeme alımı, Ekim 2020; E: Mahjoubi, Barhemat, Guo, Meng, ve Bao, 2021; F: Keskinates, 2022; G: Seo vd., 2022; H: Fantilli ve Józwiak-Niedźwiedzka, 2021; I: Fentiman vd., 2014

Deneysel çalışmalar kapsamında belirlenen ince agrega:çimento:su oranı üzerinden oluşturulan katkı içermeyen KAC harcı ve katkılı harçların her bir serisi için hesaplanan birim hacim maliyetleri Şekil 6.1’de sunulmuştur. Bu değerlerin yanında, tamamen Portland çimentosu içeren standart harç için de kıyaslama amaçlı olarak aynı maliyet hesabı yapılmıştır. Saf hammaddelerin mineral katkı olarak kullanılması ile oluşturulan harçların maliyetlerinde diğer serilere kıyasla artış gözlemlenmiştir. En düşük maliyete sahip harç, malzeme olarak daha düşük maliyete sahip Portland çimentosu içeren harçtır. Portland çimentosu oranının artması maliyetin daha da azalmasını sağlamıştır. Portland çimentosu dışında katkı malzemesi olarak saf yapıdaki mineral katkıların kullanılması ile karışım maliyetlerinde artış meydana gelmiştir. %50 CaSO₄ ilavesi ile oluşturulmuş harç, katkısız KAC harcından yaklaşık 10,6 kat, standart PC harcından ise 47,1 kat daha yüksek maliyetli olmuştur. Bu seriyi yüksek maliyetten düşük maliyete doğru sırasıyla %30 CaSO₄, %16 SiO₂ ve %8 SiO₂ katkıli harçlar izlemiştir. Atık olarak değerlendirilen yüksek fırın cürufu ve uçucu kül gibi düşük maliyetli mineral katkıların kullanılması ile oluşturulacak kalsiyum alüminat çimentolu karışımların birim maliyetleri düşürmede daha da faydalı olabileceği sonucuna varılmıştır (Tablo 6.1). Ancak atık malzemelerdeki safsızlıkların KAC harçlarının uzun dönemli performansına etkilerinin de mutlaka incelenmesi gerekeceği değerlendirilmiştir.



Şekil 6.1 Harçların maliyet analizi (\$/m³)

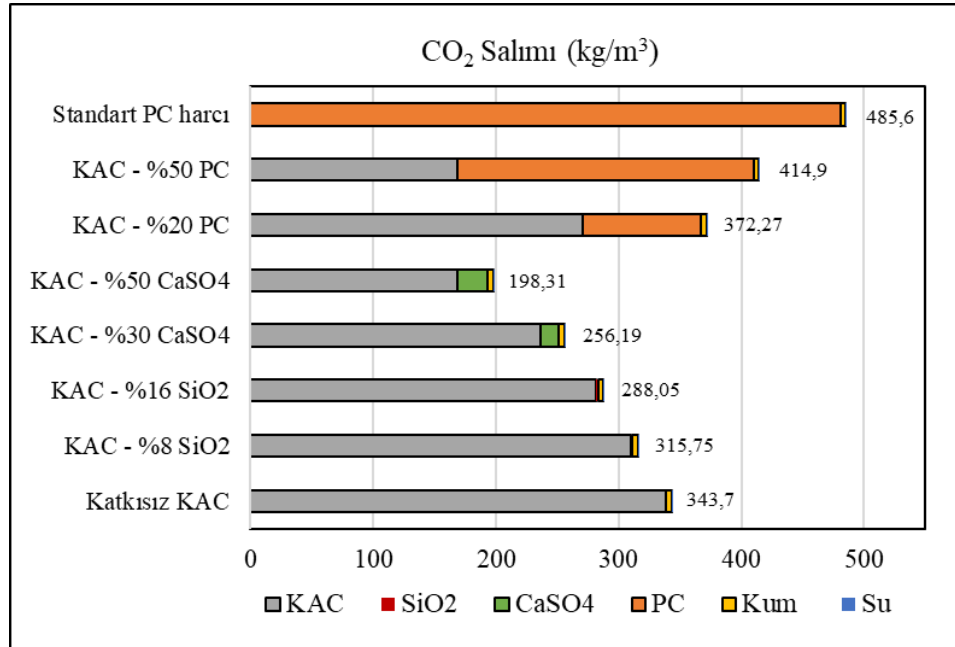
Harçların $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik kür koşulları altındaki 400 günlük basınç dayanımı için birim dayanım maliyetleri hesaplanıp Şekil 6.2'de sunulmuştur. %50 CaSO₄ katkılı harçların en yüksek basınç dayanımı değerine sahip olmasına rağmen yüksek ürün maliyetine sahip olması 36 \$/MPa ile en yüksek birim dayanım maliyetine neden olmuştur. Bu harcı büyükten küçüğe doğru sırasıyla %30 CaSO₄, %16 SiO₂, %8 SiO₂ ve katkısız KAC harçları izlemiştir. PC katkılı serilerin basınç dayanım değeri CaSO₄ katkılı harçların yaklaşık yarısı kadar olmasına rağmen, düşük maliyetli ürün olan Portland çimentosu katkısına sahip olması, harçların birim maliyetine doğrudan etki etmiştir ve katkısız KAC harcı dahil olmak üzere diğer serilerden daha düşük değer almasını sağlamıştır. PC oranının %50 ikamesi ile oluşturulan harçta ise birim basınç altında en uygun maliyet değeri elde edilmiştir.



Şekil 6.2 Harçların birim basınç dayanımı maliyetleri (\$/MPa)

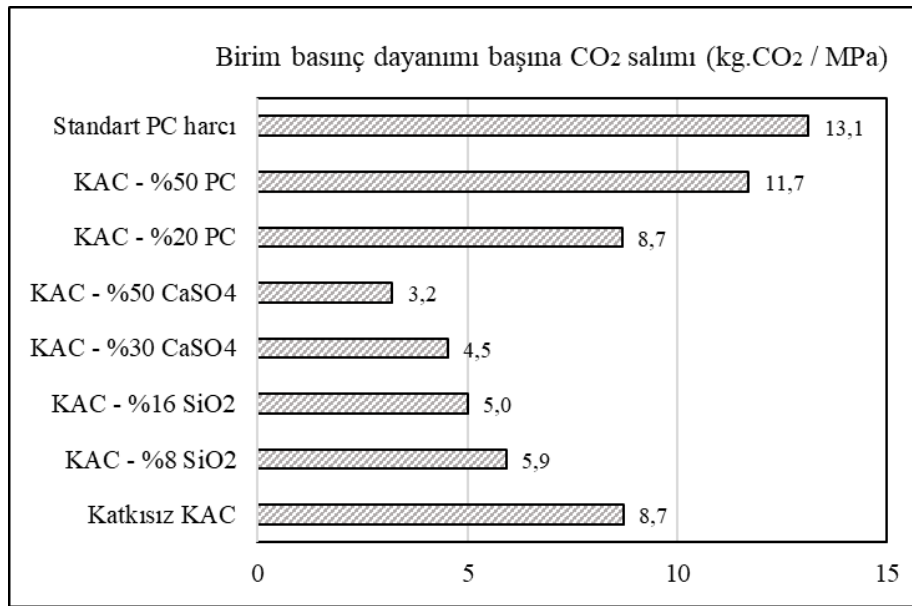
Katkısız ve katkılı kalsiyum alüminat çimentolu harçların birleşim oranlarına bağlı olarak meydana getirdiği CO₂ salım değerleri kg/m³ cinsinden Şekil 6.3'de sunulmuştur. Kalsiyum alüminat çimentosunun yüksek alümina içerikli daha pahalı ham maddelerden üretilmesi ve buna bağlı yüksek maliyetler ile elde edilmesine karşın, daha düşük kireçtaşı içeriği nedeniyle çimentodaki klinker birimi başına %20 veya daha fazla CO₂ tasarrufu sağladığı görülmüştür (Environment, Scrivener, John ve Gartner, 2018; Gartner, 2004; Juenger vd., 2011). Burris ve Kurtis vd. (2015)

çalışmalarında, yalnızca KAC bağlayıcısının kullanılması ile birlikte katkısız PC'ye kıyasla yaklaşık %47 CO₂ tasarrufu sağlandığını tespit etmiştir. Kalsiyum alüminat çimentosunun birleşimindeki kalker miktarı ve sonrasında oluşturduğu alüminat ağırlıklı faz yapılarından kaynaklanan (Gartner, 2004; Sharp vd., 1999) bu avantajlı özelliğine ilave olarak alternatif mineral katkıların da eklenmesi ile CO₂ salımının önemli ölçüde düşürülebileceği tespit edilmiştir (Abolhasani vd., 2022). %50 CaSO₄ katkılı harç serileri arasında en olumlu sonucu verirken, anhidrit alçı malzemesinin düşük karbon ayak izine sahip olması, katkısız KAC harcına kıyasla %40 oranında CO₂ tasarrufu elde edilmesini sağlamıştır. %50 PC katkılı seride ise PC'nin yüksek CO₂ salım özelliğinden kaynaklı olarak (Tablo 6.1) katkısız KAC harcına kıyasla %21 oranında daha yüksek CO₂ salımına neden olmuştur. Standart PC harcında ise içeriğinde daha düşük CO₂ salımına sahip KAC bulundurmaması ile bu değer daha da artarak 485,6 kg/m³ seviyelerine kadar ulaşmış ve harç serileri arasındaki en yüksek değeri veren seri olmuştur. Sonuç olarak SiO₂ ve CaSO₄ katkılarının kullanımı ile birlikte CO₂ salım değerlerinin önemli ölçüde düşürülmesi sağlanmış ve katkının kullanım oranının artması ile birlikte çevresel fayda açısından önemli olan bu tasarrufun daha da arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.3 Harçların CO₂ salım değerleri (kg/m³)

Harçların $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik kür koşulları altındaki 400 günlük basınç dayanımı dikkate alınarak birim basınç dayanımı için CO_2 salım değerleri hesaplanmıştır (Şekil 6.4). SiO_2 ve CaSO_4 katkılı harçların birim basınç dayanımı başına en düşük salım değeri ile en iyi sonuç veren seriler olduğu tespit edilmiştir. Katkı ikame oranlarının arttırılması ile birlikte oranın bu iki katkının kullanıldığı harçlarda CO_2 salım değerlerinin daha da düştüğü gözlemlenmiştir. Birim basınç dayanımı başına en düşük CO_2 salım değeri $3,2 \text{ kg/m}^3/\text{MPa}$ değeri ile %50 CaSO_4 katkılı seride elde edilmiştir. Bu seriyi %30 CaSO_4 katkılı harç serisi takip ederek $4,5 \text{ kg/m}^3/\text{MPa}$ oranı ile en etkili ikinci harç serisi olmuştur. Katkısız KAC harcında $8,7 \text{ kg/m}^3/\text{MPa}$ olan salım değeri, %50 PC katkılı harçta ise en düşük basınç dayanımına sahiptir ve en yüksek CO_2 salım yapan katkılı seri olmuştur. Söz konusu harç $11,7 \text{ kg/m}^3/\text{MPa}$ CO_2 salım miktarı ile karbon ayak izi özelliği bakımından en olumsuz performansı gösteren katkılı harç serisi olmuştur. Standart PC harcı ise $13,1 \text{ kg/m}^3/\text{MPa}$ değeri ile, katkısız KAC harcının yaklaşık %50'si oranında daha fazla birim basınç dayanımı başına CO_2 salımına sebebiyet vermiş, PC'nin yalın halde kullanılması ile birlikte en olumsuz sonucun açığa çıktığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlarla birlikte CaSO_4 katkısının yüksek maliyetine karşın karbon ayak izi açısından önemli ölçüde katkı sağladığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.4 Harçların birim basınç dayanımı başına CO_2 salımları ($\text{kg.CO}_2/\text{MPa}$)

Genel olarak değerlendirme yapıldığında; kalsiyum alüminat çimentosu ve ilave katkı kullanımına bağlı olarak küresel çapta CO₂ salımlarında önemli ölçüde azalmalar sağlanabileceği birkaç önemli nokta ile değerlendirilmiştir:

-Portland çimentosu klinkeri yerine kalsiyum alüminat çimentosu gibi daha düşük salım değerlerine sahip alternatif bir bağlayıcı kullanılarak CO₂ salımları önemli ölçüde azaltılabilmektedir.

-Kimyasal etkiler ve aşınma gibi dayanıklılık sorunu yaşanabilecek uygulamalarda kalsiyum alüminat çimentolu harçların kullanımı önemli ölçüde bakım ve onarım gerektirmeyeceği ve tekrarlı şekilde malzeme kullanımına ihtiyaç duyulmayacağı için sınırlı üretime bağlı olarak maliyeti ve CO₂ salımı kontrol altında kalabilecektir.

-Yüksek maliyetlerine karşın SiO₂ ve CaSO₄ katkıların kullanımı ile oluşturulmuş harçların ve yüksek dayanıma sahip kaliteli betonların yapısal uygulamalarda kullanılması daha verimli olabilmektedir; genel malzeme tüketimini ve buna bağlı CO₂ salımını azaltabilmektedir.

-Standart Portland çimentosu içeren harç ile maliyet kıyaslaması yapılırken, hızlı dayanım kazanımı veya kendiliğinden akıcılık gibi özel uygulamalarda standart Portland çimentolu harcın geliştirilen harçlara kıyasla teknik açıdan yetersiz kalabileceği dikkate alınmalıdır.

-Yüksek malzeme maliyetini azaltmaya yönelik atık malzemelerin kullanımı, saf hammaddelere kıyasla önemli bir avantaj sağlayabilir. Ancak atık malzemelerdeki safsızlıkların katkılı KAÇ harçlarının hedef mekanik özelliklere uzun vadede ulaşamama riski de dikkate alınmalıdır.

BÖLÜM 7

DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

7.1 Taze ve Sertleşmiş Hal Deneyleri Sonuçları

Kalsiyum alüminat çimentosuna belirlenen oranlarda mikrosilis, anhidrit alçı ve Portland çimentosu eklenmesi ile oluşturulan harçların yayılma, kıvam, priz süresi ve reolojik davranışları Tablo 7.1’de kıyaslamalı bir performans analizi yapılarak sunulmuştur. KatkıSIZ KAC serisine ait analiz sonuçları referans değer olarak kabul edilmiş; diğer karışımlara ait veriler referans değerleri üzerinden % değişim oranı şeklinde sunulmuştur. Artışlar pozitif, azalışlar ise negatif ile işaretlenmiştir.

Tablo 7.1 Kalsiyum alüminat çimentolu harçların taze hal özelliklerinde %100 KAC içeren referans harca göre değişim oranları

| | Yayılma | Kıvam | Priz Başlangıç | Viskozite |
|-----------------------|----------------|--------------|-----------------------|------------------|
| Referans KAC | 196 mm | Koyu | 127 dk | 9 Pa.s |
| %8 SiO ₂ | + %17,4 | Akıcı | + %32,9 | + %7,8 |
| %16 SiO ₂ | + %5,1 | Normal | + %21,3 | + %23,3 |
| %30 CaSO ₄ | - %16,3 | Koyu | - %14,2 | + %268,9 |
| %50 CaSO ₄ | - %20,4 | Çok koyu | - %61,4 | * |
| %20 PC | - %4,6 | Koyu | - %32,3 | + %87,8 |
| %50 PC | - %10,7 | Çok koyu | - %68,5 | * |

*: Yüksek eşik kayma gerilmesi (EKG) ve viskozite değerleri cihaz kapasitesini aştığı için sonuç alınamamıştır.

Taze hal deneylerinin sonuçları değerlendirildiğinde; %8 mikrosilis katkıli harçların diğer harçlara kıyasla daha fazla yayılma davranışı göstermesi, daha akıcı kıvama sahip olması ve prize daha geç başlayıp daha geç bitirmesi nedenleriyle mikrosilis katkıli kalsiyum alüminat çimentolu harçların saha uygulamalarında, zemin tesviye betonu olarak kullanılması durumunda diğer harçlara kıyasla en elverişli yapıda olduğu düşünülmektedir. Anhidrit alçı katkıli harcın ise özellikle %50 oranında

katılması ile daha yoğun ve viskoz yapıya sahip olması, aynı zamanda prize daha erken başlayıp daha erken bitirmesi göz önüne alındığında tamir, onarım harcı, yapıştırıcı gibi hızlı servise sokulması gereken uygulamalarda en etkili seçenek olduğu sonucuna varılmıştır. Portland çimentosu katkılı harçların ise, kısa sürede prize başlayıp kısa sürede prizi bitirmesine karşın, katkı oranının arttırılması ile birlikte kontrolsüz şekilde ani priz davranışı sergilediği ve buna bağlı olarak uygulamalarda sorun yaşatabileceği tespit edilmiştir. Taze hal deneyleri sonucunda kullanılan katkı tipi ve miktarına bağlı olarak kalsiyum alüminat çimentosunun özelliklerinin geliştirilebildiği ve uygulama alanlarının arttırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Sertleşmiş hal deneylerinde, iki tip mineral ve bir tip bağlayıcı katkı eklenerek oluşturulmuş KAC harçlarının birinci aşamada, yarı kuru kür koşulları ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$, $60\pm 20\%$ BN) altındaki uzun süreli dayanım gelişimi ve ikinci aşamada ilk 21 gün 50°C 'lik etüvde ön ısıtma uygulamasının kısa ve uzun vadeli dayanım gelişimi üzerindeki birleşik etkisi araştırılmıştır. Eklenen katkı tipi ve oranlarının kalsiyum alüminat çimentosunun aşınma dayanımı ve sülfat etkisi altındaki performansı da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.2'de kıyaslamalı bir performans analizi yapılarak sunulmuştur. Sürekli olarak $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik ortamda kür edilen katkısız KAC serisine ait analiz sonuçları referans değer olarak kabul edilmiş; diğer harçlara ait veriler referans alınan katkısız harç üzerinden % cinsinden değişim oranı belirlenerek verilmiştir. Artışlar pozitif, azalışlar ise negatif ile işaretlenmiştir.

Tablo 7.2 Kalsiyum alüminat çimentolu harçların sertleşmiş hal özelliklerinde %100 KAC içeren referans harca göre değişim oranları

| | Eğilme Dayanımı 400 günlük | Basınç Dayanımı 400 günlük | Aşınma Miktarı 28 günlük | Sülfat Etkisine Dayanımı 400 günlük | Sülfat Etkisinde Boy Değişimi 400 günlük |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|--|
| Referans KAC ($20\pm 5^{\circ}\text{C}$) | 7,2 MPa | 39,4 MPa | 19,9 cm ³ | 80 MPa | % 0,04 |
| KAC (50°C ön kür) | - % 16,9 | - % 10,8 | | | |

Tablo 7.2 Devamı

| | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|----------|
| %8 SiO₂ (20±5°C) | + %13,6 | + %35,3 | - %10,2 | - %6 | - %7,3 |
| %8 SiO₂ (50°C ön kür) | - %28,6 | - %24,1 | | | |
| %16 SiO₂ (20±5°C) | + %22,6 | + %46,2 | - %5,3 | - %19,2 | - %58,5 |
| %16 SiO₂ (50°C ön kür) | - %24,7 | - %20,7 | | | |
| %30 CaSO₄ (20±5°C) | + %31,9 | + %44,1 | - %15,9 | - %21,7 | + %167,5 |
| %30 CaSO₄ (50°C ön kür) | - %21,3 | - %7 | | | |
| %50 CaSO₄ (20±5°C) | + %17,4 | + %57,4 | - %27,4 | - %23,9 | + %161,1 |
| %50 CaSO₄ (50°C ön kür) | - %49,9 | - %21,8 | | | |
| %20 PC (20±5°C) | - %8,6 | + %9 | - %8,09 | - %11 | - %29,1 |
| %20 PC (50°C ön kür) | - %50,3 | - %34,3 | | | |
| %50 PC (20±5°C) | - %28,3 | - %9,9 | - %11,9 | - %53,9 | - %4,7 |
| %50 PC (50°C ön kür) | - %70,4 | - %61,8 | | | |

Birinci aşamadaki yarı kuru kür koşulları üzerinden değerlendirme yapıldığında; katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harçlar literatürde de belirtildiği üzere 20±5°C'lik kür koşullarında başlangıçta yüksek dayanım değerleri almasına rağmen, uzun vadede dayanım düşüşleri göstermektedir. Kullanılan katkı tipi ve oranlarına bağlı olarak bu çimentonun basınç dayanımındaki belirsiz gelişiminin önüne geçilmesi sağlanmıştır. Katkısız kalsiyum alüminat çimentolu harçlarda ani artan ve sonraki günlerde ani azalmaya başlayan kararsız bir yapı sergileyen dayanım modeli gözlenmiştir. Mikrosilis katkısı kullanımı ile harçlar, erken dönemde yavaş ama

sürekli dayanım gelişimi göstererek dayanımları pik noktaya ulaşmış, belirli bir zaman diliminden sonra kısmi düşüşler göstermiş olmasına rağmen katkısız kalsiyum alüminat çimentosuna kıyasla daha sınırlı seviyelerde öngörülebilir bir dayanım modeli sergilemiştir. Anhidrit alçı katkılı serilerde ise dayanım gelişimi başlangıç döneminden itibaren istikrarlı ve stabil bir şekilde artış göstererek uzun dönemde hidrasyon sürecindeki belirsizliğin önüne geçilmesini sağlamıştır. Portland katkılı harçlarda ise 400 günlük dayanım değerlerinde katkısız kalsiyum alüminat çimentosuna yakın değerler almasına karşın, ilk günlerde gösterdiği düşük dayanım değerleri kalsiyum alüminat çimentosunun fark yaratan erken dayanım özelliğinin kaybedilmesine sebebiyet vermiştir. Sonuç olarak $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'lik kür koşullarında dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklanan dayanım kaybı; katkı tipi ve ikame oranına bağlı olarak kalsiyum alüminat çimentosuna mikrosilis veya anhidrit alçı ile birleştirilmesiyle azaltılabilir. Mikrosilis katılımı, kalsiyum alüminat çimentosunun dayanımını stabilize etmede kısmen etkili olurken, %50 anhidrit ikamesi uzun vadede basınç dayanım kaybının tamamen önüne geçmiş ve 400 gün sonunda %57,4 oranında gelişim göstermiştir.

İkinci aşamada ilk 21 gün 50°C 'de ön ısıtma uygulanması; katkılı serilerde stratlingite ve etrenjit fazlarının oluşumunu sağlamasına rağmen, bu fazların dayanım sürecinde sağladığı koruyucu bariyer görevini etkisiz hale getirmiştir. Ön ısıtma etkisi ayrıca katkısız ve katkılı tüm serilerde kararlı hidrat oluşumlarını destekleyerek uzun dönemli süreçte düşük ama stabil bir dayanım yapısı oluşturmuştur. Kür koşulunun tekrar oda sıcaklığına düşürülmesi ile stratlingite ve etrenjitin koruyucu yapısında herhangi bir olumlu etki gözlenmemiş ve başlangıçta oluşan kararlı hidratların ikinci reaksiyon ile metastabil yapıya geri dönüşümü oluşmadan, mevcut yapılarını sürdürmeye devam ettiği görülmüştür. Ön ısıtma uygulaması, tüm serilerde dayanımı düşürmesine rağmen, dayanımda uzun dönemli süreçte meydana gelen belirsiz dalgalanma hareketinin önüne geçilmesini sağlamış ve başlangıçta oluşan stabil yapının uzun dönemde korunmasında etkili olmuştur.

Aşınma dayanımları incelendiğinde; Kalsiyum alüminat çimentosuna ilave katkı eklenmesinin aşınma dayanımına olumlu yönde gelişim sağladığı görülmüştür. CaSO_4

ve PC katkılarının ikame oranı arttıkça aşınma miktarının daha da azaldığı tespit edilmiştir. %50 CaSO₄ katkılı harcın, katkısız kalsiyum alüminat harcına oranla %27,4 oranında daha az aşınma göstermesi, bu serinin aşınmaya karşı en etkili harç serisi olduğunu göstermiştir. %50 CaSO₄ katkılı serinin yüksek viskoz yapıya sahip olması ve gelişen, kararlı bir basınç dayanımı göstermesi aşınma dayanım sonucunu destekler nitelikte olmuştur.

Sülfat etkisi altındaki dayanım davranışı incelendiğinde; katkısız serilerde sulu çözeltiliye bağlı kürün metastabil hidratların oluşumunu destekleyerek dayanım gelişimine olumlu yönde katkı sağladığı düşünülmektedir. Mikrosilis katkılı seriler üzerinde ise sodyum sülfatın silis iyonları üzerinde çözücü etkisi ile birlikte stratlingite oluşumunu arttırarak mikrosilis katkılı harçlarda da dayanıma olumlu yönde katkı verdiği sonucuna varılmıştır. Anhidrit katkılı harçlarda sülfat etkisi ile meydana gelen yarı kararlı fazlar ve etrenjit fazı dayanım gelişiminin sürmesine yardımcı olmuştur. Sülfatın dayanım üzerinde yarattığı en olumsuz etki ise %50 PC katkılı serilerde görülmüş ve harçların gözle görülebilir şekilde deformasyon uğrayacak duruma gelmesine neden olmuş ve katkısız seriye kıyasla 400.gün sonunda %53,9 oranında düşüş göstermiştir. Bu durumun PC kullanım oranı arttıkça silikat kökenli ürünlerin meydana gelme olasılığına bağlı olduğu görüşünü destekler niteliktedir. Genel anlamda sulu sülfat çözeltilisinde bekletilen katkısız ve katkılı kalsiyum alüminat çimentolu harçlar oluşturduğu hidrate ürünler sayesinde dayanımını koruyarak geliştirmiş olmasına rağmen, PC oranının %50'ye çıkarılması ile yapıda hasar meydana getirerek dayanım sorunu yaratmıştır.

Sülfat etkisi altındaki boy değişimi analizlerinde, katkısız kalsiyum alüminat çimentosunun sülfat etkisine karşı dayanıklı çimento yapısına sahip olduğu tespit edilmiş, eklenen mikrosilis katkısı ile birlikte bu özelliğin daha da geliştirilebildiği görülmüştür. PC ikameli harçlar da katkısız kalsiyum alüminat çimentosu harçlarına benzer davranış sergilemiştir. En yüksek genleşme değeri, büyük olasılıkla etrenjit oluşumuna bağlı, anhidrit alçı katkılı serilerde görülmüş olup, %30 CaSO₄ katkılı serilerde 400 gün sonunda katkısız seriye kıyasla %167,5 genleşme görülmesine rağmen, % 0,1 oranı ile harca zarar veremeyecek seviyelerde kaldığı tespit edilmiştir.

7.2 Mikroyapı İnceleme ve Analiz Sonuçları

Önceki bölümde gözlemlenen katkı ilavesine ve ön ısıtma etkisine bağlı meydana gelen dayanım değişimlerinin asıl nedeni olan, katkı ilavesine bağlı olarak değişen stabil veya metastabil fazlar, mikroyapı çalışmaları kapsamında tespiti yapılarak Tablo 7.3'te sunulmuştur. SEM/EDS analizinde numunenin yalnızca bir bölümünden tarama ve nokta analiz yapılması, özellikle minör fazlara veya matrise gömülü fazlara rastlama olasılığını garanti etmediğinden SEM/EDS analizi ile ilgili tespit edilen faz yapılarına dair bilgilere tabloda yer verilmemiştir.

Tablo 7.3 Mikroyapı çalışmalarında tespit edilen fazlar (*Kesişen fazlar grubu: XRD ve DTA-TG analizleri sonucunda tespit edilen aynı fazları göstermektedir.)

| | XRD | DTA/TGA | Kesişen fazlar* |
|--|--|--|--|
| KAÇ (20±5°C) 28 günlük | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ |
| KAÇ (20±5°C) 400 günlük | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ , AH ₃ | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ , AH ₃ |
| KAÇ (50°C ön kür) 28 günlük | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | C ₂ AH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | C ₂ AH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ |
| KAÇ (50°C ön kür) 400 günlük | C ₃ AH ₆ | C ₂ AH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | C ₃ AH ₆ |
| %16 SiO₂ (20±5°C) 28 günlük | CAH ₁₀ , C ₂ ASH ₈ , AH ₃ | CAH ₁₀ , C ₂ AH ₈ , C ₂ ASH ₈ , C ₃ AH ₆ | CAH ₁₀ , C ₂ ASH ₈ , |
| %16 SiO₂ (20±5°C) 400 günlük | CAH ₁₀ , C ₂ ASH ₈ , AH ₃ | C ₂ AH ₈ , C ₂ ASH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | CAH ₁₀ , C ₂ ASH ₈ , AH ₃ |
| %16 SiO₂ (50°C ön kür) 28 günlük | C ₂ ASH ₈ , AH ₃ | C ₂ AH ₈ , C ₂ ASH ₈ , C ₃ AH ₆ | C ₂ ASH ₈ |
| %16 SiO₂ (50°C ön kür) 400 günlük | C ₂ ASH ₈ , AH ₃ | C ₂ AH ₈ , C ₂ ASH ₈ , C ₃ AH ₆ , AH ₃ | C ₂ ASH ₈ , AH ₃ |

Tablo 7.3 Devamı

| | | | |
|---|---|---|-------------------------|
| %50 CaSO ₄ (20±5°C) 28 günlük | CAH ₁₀ , Etrenjit, Monosülfat, | C ₂ AH ₈ , Etrenjit, Monosülfat, C ₃ AH ₆ , AH ₃ | Etrenjit, Monosülfat |
| %50 CaSO ₄ (20±5°C) 400 günlük | CAH ₁₀ , Etrenjit, Monosülfat, | Etrenjit, Monosülfat, C ₃ AH ₆ , AH ₃ | Etrenjit, Monosülfat |
| %50 CaSO ₄ (50°C ön kür) 28 günlük | Etrenjit, Monosülfat | C ₂ AH ₈ , Etrenjit, Monosülfat, C ₃ AH ₆ , AH ₃ | Etrenjit, Monosülfat |
| %50 CaSO ₄ (50°C ön kür) 400 günlük | Etrenjit | Etrenjit, Monosülfat, C ₃ AH ₆ , AH ₃ | Etrenjit |

Mikroyapı çalışmalarının analizinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

Yarı kuru kürlenme koşullarında (20±5°C, 60±20% RH) kürlenmiş harçların; hidratlı fazlarının zayıf kristalliği nedeniyle XRD analizi ile, yarı kararlı ve kararlı hidratların pikleri belirgin şekilde tespit edilememiştir. Bununla birlikte, hidratasyon ve dönüşümün etkisi ile oluşan ürünler, DTA/TG ve SEM/EDS yöntemlerinin birleşik desteğiyle saptanmış ve analiz edilmiştir.

DTA/TG analizi, kürlenme süresi içinde yarı kararlı ve kararlı hidratların oluşumu hakkında bilgi edinilmesini sağlamıştır. Katkısız KAC harçlarında, zaman ile birlikte yarı kararlı hidratların kararlı hidratlara dönüşümü gerçekleşmiştir. Mineral katkı eklenmesi ile, stratlingite ve etrenjit oluşumu meydana gelmiş, böylece dönüşüm reaksiyonları sınırlanmıştır. Anhidrit alçının, mikrosilise kıyasla dönüşüm reaksiyonlarını bastırmada daha etkili olduğu bulunmuştur.

SEM araştırmaları 20000 kata kadar etkin büyütmelemlerde, nicel EDS analiziyle birleştiğinde, katkısız KAC harçları için hem yarı kararlı (CAH₁₀ ve C₂AH₈) hem de kararlı hidratların (C₃AH₆ ve AH₃) varlığını ortaya çıkarmıştır. Yarı kuru ortam koşullarında (20±5°C, 60±20% RH) kürlenme, suyla kürlenmiş KAC'ların mikro yapısına odaklanan önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında, gözlenen ürünlerin

çoğunda kristal boyutunda azalmaya neden olduğu ve zayıf kristallik sağladığı görülmüştür. Bu durum yaşlanma ile daha belirgin hale gelmiştir ve XRD grafiklerinde ilgili ürünlerin yüksek yoğunluklu tepe noktalarının varlığını açıklamaktadır. Hizmet ömrü boyunca günümüzde daha sık karşılaşılan yarı kuru ortam koşulları nedeniyle bu sonuçların pratikte daha fazla karşılaşılabildiği düşünülmektedir. Mikrosilis harçları üzerinde gerçekleştirilen SEM/EDS mikroyapı incelemelerinde, stratlingite ile yüksek silis içeriğine sahip AH₃ fazları gözlemlenmiş olup; anhidrit alçı katkılı çimento harçlarda etrenjit hidratlar, kükürt bakımından zengin hidratlar, sülföalüminat hidrat kalıntısı ve etrenjit ile monosülfat arasında bir ara element bileşimine sahip hidrate faz yapıları oluşumlarıyla dönüşümün kısmen baskılandığını ortaya konmuştur.

Civa porozimetre analizlerinde; katkısız KAC harçlarının 10 µm'nin altındaki kapiler altı gözenekliliği, zaman ile birlikte %5,9'dan %11'e yükselmiştir. Gözenek boyutundaki bu büyüme etkisi, yarı kuru koşullarında zamana bağlı meydana gelen dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklandığını göstermektedir. Mineral katkı maddelerin ilave edilmesinin, yarı kararlı fazların oluşumunu baskılayarak gözenek boyutunun iyileştirilmesi ve porozitenin azaltılması açısından faydalı olduğu bulunmuştur. Harçların toplam porozite ile basınç dayanımı kaybı arasında güçlü bir ilişki tespit edilmiştir.

Harçlara uygulanan ön ısıtmanın mikroyapı gelişimindeki rolü analiz edildiğinde: DTA/TG analizi ve SEM/EDS çalışmaları, ön ısıtmanın dönüşüm reaksiyonlarının oluşumunu hızlandırdığını; mikrosilis ve anhidrit alçının olumlu rolünü baskıladığını ortaya koymuştur. Mineral katkı maddeleri, muhtemelen ön ısıtma aşamasında oluşan kuruma kaynaklı büzülme çatlaklarından dolayı, sürekli yarı kuru kür koşullarında bekletilen örnekler kadar dönüşüm reaksiyonlarının engellenmesinde etkili olamamıştır. Anhidrit alçı katkılı numunelerin durumu için, SEM/EDS çalışmaları, ön ısıtma nedeniyle etrenjit yapısının bozularak metaetrenjite dönüşmesini de kanıtlamıştır. Böyle bir kristal yapı değişikliği, önemli ölçüde dayanım kaybına neden olmuştur. Kurumaya bağlı rötire çatlaklarının büyümesi, yaşlanma ile birlikte meydana

gelen aşırı dayanım kaybının bir başka nedeni olabilir. Bu nedenle, katkı KAC harçları için termal şoka neden olan böyle bir ön ısıtma denemesi önerilmemektedir.



BÖLÜM 8

SONUÇLAR

KAC'a mikrosilis ikame edilmesi ile düşük eşik kayma gerilmeli, yüksek yayılma davranışı gösteren akıcı bir kıvam elde edilirken; anhidrit alçı ve Portland çimentosu ikame edilmesi ile yüksek eşik kayma gerilmesi ve yüksek viskozite değerlerine sahip koyu bir kıvam elde edilmiştir.

Katkısız KAC'a mikrosilis katkısı ikame edilmesi ile stabil stratlingite fazı oluşturularak uzun dönemli dayanım kayıplarının önüne geçilmesi sağlanmış; anhidrit alçı kullanımı ile oluşan stabil etrenjit fazları uzun dönemde dayanımın artmasında etkili olmuştur.

KAC'ın havada kür edilmesi durumunda uzun dönemde dayanım kaybı yaşadığı görülürken, sülfat çözültisinde kür edilmesi ile birlikte dayanım kaybının önüne geçildiği gözlemlenmiştir.

Ön ısıtma ile kütleme yöntemi, KAC'ın uzun dönemde meydana gelen dayanım kaybını hızlandırıp erken döneme çekerek, ön görülemeyen dayanım değerlerinin erken süreçte saptanabilmesini ve stabil hale getirilmesini sağlamıştır.

İç yapı analizleri ile, KAC'ta hidratasyon gelişimine bağlı uzun dönemde meydana gelen gözenek boyut artışı ve buna bağlı porozitedeki artışın, mikrosilis ve anhidrit alçı katkılarının ikame edilmesi ile önüne geçildiği görülmüş; katkı kullanımı ile gözenek boyutlarının azalarak, porozitenin düşmesi sağlanmış; bu veriler katkısız ve katkılı harçların uzun dönemdeki dayanım gelişimleri ile uyumlu sonuçlar vermiştir.

Mikrosilis ve anhidrit alçı katkılarının ikame edilmesi ile, KAC'ın kullanım dozajının düşürülmesi ve daha az CO₂ salımı ile çevreci yapıya sahip günümüzde daha çok tercih edilebilir bir malzeme haline gelmesi ve kullanım alanlarının genişletilmesine yönelik bir görüş sunulmuştur.

ÖNERİLER

- Farklı kür koşulları altında (suda kürleme, farklı sıcaklık derecelerinde kür uygulama) benzer karışım oranlarına sahip serilerin uzun dönemli dayanıklılık özelliklerinin ve mikroyapı analizlerinin incelenmesi
- Kalsiyum alüminat çimento kullanım miktarını, maliyetini ve CO₂ salımını daha fazla azaltabilmek için atık olarak değerlendirilen katkılar ile yeni karışımlar oluşturularak mevcut analizlerin geliştirilmesi
- Kalsiyum alüminat çimentosu ile üçlü sistemler kurulması, buna bağlı olarak taze ve sertleşmiş hal özelliklerinin geliştirilmesi
- Farklı kür koşulları altında dönüşüm reaksiyonlarını tamamen engelleyebilecek yeni faz yapıları üzerine çalışmalar yapılması

KAYNAKLAR

- Abell, A. B., Willis, K. L. ve Lange, D. A. (1999). Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(1), 39-44.
- Abolhasani, A., Nazarpour, H., & Dehestani, M. (2020). The fracture behavior and microstructure of calcium aluminate cement concrete with various water-cement ratios. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 109, 102690.
- Abolhasani, A., Samali, B., Dehestani, M., & Libre, N. A. (2022). Effect of rice husk ash on mechanical properties, fracture energy, brittleness and aging of calcium aluminate cement concrete. In *Structures*, 36, 140-152.
- Adams, M. P. (2015). *Factors Influencing Conversion and Volume Stability in Calcium Aluminate Cement Systems* [Doctoral dissertation]. Oregon State University.
- Adams, M. P., & Ideker, J. H. (2014). Volume stability of calcium aluminate cement and calcium sulfoaluminate cement systems. *Factors Influencing Conversion and Volume Stability in Calcium Aluminate Cement Systems; Oregon State University: Corvallis, OR, USA*, 159.
- Alexander, M. G., & Fourie, C. (2011). Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack. *Materials and Structures*, 44(1), 313-330.
- Alonso, M. D. M., Palacios, M., & Puertas, F. (2013). Effect of polycarboxylate-ether admixtures on calcium aluminate cement pastes. Part 2: hydration studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49), 17330-17340.
- Alpaslan, Ş. (2019). *Kıvam koruma performansı açısından kalsiyum alüminat çimentosunun akışkanlaştırıcı kimyasal katkılarla uyumunun incelenmesi* [Yüksek Lisans tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Alpaslan, Ş. ve Tosun-Felekoğlu, K. (2019). Polikarboksilat bazlı süperakışkanlaştırıcıların kalsiyum alüminat çimentosunun kıvam koruma performansı üzerine karşılaştırmalı bir çalışma. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 19 (2019) Özel Sayı (140-154).
- Andión, L. G., Garcés, P., Cases, F., Andreu, C. G., & Vazquez, J. L. (2001). Metallic corrosion of steels embedded in calcium aluminate cement mortars. *Cement*

- and Concrete Research*, 31(9), 1263-1269.
- Antonovič, V., Kerienė, J., Boris, R., & Aleknevičius, M. (2013). The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure. *Procedia engineering*, 57, 99-106.
- Arslan, M. (2001). The effects of permeable formworks with sucker liners on the physical properties of concrete surfaces. *Construction and Building Materials*, 15(4), 149-156.
- ASTM C779. (2000). *ASTM C779 Standard test method for abrasion resistance of horizontal concrete surfaces*. West Conshohocken, PA.
- ASTM, C. (1999). 373-88. *Water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products*.
- Atahan, H. N., Oktar, O. N., ve Taşdemir, M. A. (2009). Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. *Construction and Building Materials*, 23(3), 1196-1200.
- Atış, C. D. (2002). High volume fly ash abrasion resistant concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14(3), 274-277.
- Avcıoğlu, M. (2012). *Malzeme bilimi ve yapı malzemeleri ve deneyleri*. Birsen Yayınevi.
- Aydın M. ve Ural S. (2019). *Kalsiyum alüminat çimentosu ile Portland çimentosunun Karşılaştırılması* [Yüksek lisans tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- Bagel, L. (1998). Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume. *Cement and Concrete Research*, 28(7), 1011-1022.
- Baltakys, K., Sarapajevaite, G., & Dambrauskas, T. (2018). The influence of different additives on the early-stage hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 134(1), 89-99.
- Baradan, B., Yazıcı, H., ve Ün, H., (2002). “*Betonarme Yapılarda Kalıcılık (Durabilite)*”. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Batic, O. R., Milanese, C. A., Maiza, P. J., & Marfil, S. A. (2000). Secondary ettringite formation in concrete subjected to different curing conditions. *Cement and Concrete Research*, 30(9), 1407-1412.

- Bensted, J. (2002). Calcium aluminate cements. *Structure and performance of cements*, 2, 114-138.
- Bentivegna, A. F. (2012). *Multi-scale characterization, implementation and monitoring of calcium aluminate cement based-systems* [Doctoral dissertation]. The University of Texas at Austin.
- Bentz, D. P. (2000). Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials: II. Multi-scale modeling of concrete diffusivity. *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1121-1129.
- Bentz, D. P., & Remond, S. (1997). *Incorporation of fly ash into a 3-D cement hydration microstructure model* (48). US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology.
- Bizzozero, J. (2014). *Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems* [Doctoral dissertation]. Federal Institute Of Technology In Lausanne
- Bizzozero, J., & Scrivener, K. L. (2015). Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems. *Cement and Concrete Research*, 76, 159-169.
- Boel, V., & De Schutter, G. (2006). Porosity of superplasticised cement paste containing limestone filler. *Advances in Cement Research*, 18(3), 97-102.
- Boustead, I., & Hancock, G. F. (1979). *Handbook of industrial energy analysis*. United Kingdom.
- Burris, L. E., Alapati, P., Moser, R. D., Ley, M. T., Berke, N., & Kurtis, K. E. (2015). Alternative cementitious materials: Challenges and opportunities. In *Proceedings of the International Workshop on Durability and Sustainability of Concrete Structures, Bologna, Italy* (1-3).
- Burris, L., Kurtis, K., & Morton, T. (2015). *Novel Alternative Cementitious Materials for Development of the Next Generation of Sustainable Transportation Infrastructure [Tech Brief]* (No. FHWA-HRT-16-017). United States. Federal Highway Administration.
- Bushnell-Watson, S. M., & Sharp, J. H. (1990a). On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 20(5), 677-686.

- Bushnell-Watson, S. M., & Sharp, J. H. (1990b). Further studies of the effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 20(4), 623-635.
- Capmas, A., Menetrier-Sorrentino, D., & Damidot, D. (1990). Effect of temperature on setting time of calcium aluminate cements. *Calcium Aluminate Cements*, 65-80.
- Cardoso, F. A., Innocentini, M. D., Akiyoshi, M. M., & Pandolfelli, V. C. (2004). Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(7), 2073-2078.
- Chen, J., Liang, C., Li, B., Wang, E., Li, G., & Hou, X. (2018). The effect of nano- γ Al₂O₃ additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, 158, 755-760
- Colleparidi, M. (2003). A state of the art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5), 401-407.
- Colleparidi, M., Monosi, S., & Piccioli, P. (1995). The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement. *Cement and Concrete Research*, 25(5), 961-968.
- Concrete Society (1997) Calcium Aluminate Cement in Construction: A Re-assessment Technical Report No. 46. Concrete Society, Slough.
- Cook, R. A., & Hover, K. C. (1999). Mercury porosimetry of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 29(6), 933-943.
- Crammond, N. (1990). Long-term performance of high alumina cement in sulfate-bearing environments. In R. Mangabhai, *Calcium Aluminate Cements* (208-221). London: E & FN Spon.
- Çimsa, Çimento Araştırma ve Uygulama Merkezi (24 Haziran 2019) “ Kalsiyum alüminat çimentosu bazlı tamir betonları ” <https://www.cimsa.com.tr>
- De Larrard, F., Ferraris, C. F., & Sedran, T. (1998). Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material. *Materials and Structures*, 31(7), 494-498.
- Defargues, D., & Newton, T. (2000). The Ramsgate road tunnel. *Concrete*, 34(4), 43-5.
- Demir, İ. (2010). Alkali-silis reaksiyonu etkisine maruz aynı oranda silis dumanı ve uçucu kül içeren harçların mekanik özellikleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25(4), 749-758.

- Ding, J., Fu, Y., & Beaudoin, J. J. (1995). Strätlingite formation in high alumina cement-silica fume systems: significance of sodium ions. *Cement and Concrete Research*, 25(6), 1311-1319.
- Dunster, A., & Holton, I. (2001). A laboratory study of the resistance of CAC concretes to chemical attack by sulphate and alkali carbonate solutions. In *CAC: calcium aluminate cements 2001 (Edinburgh, 16-19 July 2001)* (333-348).
- El Hafiane, Y., Smith, A., Abouliatim, Y., Chartier, T., Nibou, L., & Bonnet, J. P. (2014). Calcium aluminate cement tapes—Part I: Structural and microstructural characterizations. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(4), 1017-1023.
- El-Hamid, H.K.A., & Radwan, M. M. (2019). Influence of nano-silica additions on hydration characteristics and cytotoxicity of calcium aluminate as biomaterial. *Heliyon*, 5(7), e02135.
- Environment, U. N., Scrivener, K. L., John, V. M., & Gartner, E. M. (2018). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114, 2-26.
- Fantilli, A. P., & Józwiak-Niedźwiedzka, D. (2021). Supplementary Cementitious Materials in Concrete, Part I. *Materials*, 14(9), 2291.
- Febin, G. K., Abhirami, A., Vineetha, A. K., Manisha, V., Ramkrishnan, R., Sathyan, D., & Mini, K. M. (2019). Strength and durability properties of quarry dust powder incorporated concrete blocks. *Construction and Building Materials*, 228, 116793.
- Felekoğlu, B., Türkel, S. ve Altuntaş, Y. (2007). Effects of steel fiber reinforcement on surface wear resistance of self-compacting repair mortars. *Cement and Concrete Composites*, 29(5), 391-396.
- Fentiman, C. H., Rashid, S., Bayoux, J. P., Bonin, A., & Testud, M. (1990). The effect of curing conditions on the hydration and strength development in fondu: slag. *Calcium Aluminate Cements*, 272-281.
- Fentiman, C. H., Mangabhai, R. J., & Scrivener, K. L. (2014). Calcium Aluminates. In *Proceedings of the International Conference, IHB BRE Press*.
- Fridrichová, M., Dvořák, K., Gazdič, D., Mokrá, J., & Kulisek, K. (2016). Thermodynamic stability of ettringite formed by hydration of Ye'elimite clinker. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.

- Fryda, H. and Scrivener, K.L. (2002) User friendly calcium aluminate cement concretes for specialist applications. In *Proceedings International Conference on the Performance of Construction Materials in the New Millennium*, Cairo, Egypt. February.
- Fryda, H., Charpentier, E., & Bertino, J. M. (2008). Accelerated test for conversion of calcium aluminate cement concrete. In *Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference* (159-169). HIS BRE Press Avignon, France.
- Fryda, H., Scrivener, K. L., Chanvillard, G., & Féron, C. (2001). Relevance of laboratory tests to field applications of calcium aluminate cement concretes. In *CAC: calcium aluminate cements 2001 (Edinburgh, 16-19 July 2001)* (227-246).
- Gartner, E. (2004). Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1489-1498.
- Gawlicki, M., Nocuń-Wczelik, W., & Bąk, Ł. (2010). Calorimetry in the studies of cement hydration: setting and hardening of Portland cement–calcium aluminate cement mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(2), 571-576.
- Gosselin, C. (2009). *Microstructural development of calcium aluminate cement based systems with and without supplementary cementitious materials* [Doctoral dissertation]. Federal Institute Of Technology In Lausanne.
- Gosselin, C., & Scrivener, K. L. (2008). Microstructure development of calcium aluminate cements accelerated by lithium sulphate. In *Calcium Aluminate Cements Proceeding of the Centenary Conference* (109-122).
- Gosselin, C., Gallucci, E., & Scrivener, K. (2010). Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 40(10), 1555-1570.
- Gödek, E., Felekoğlu, K. T., Keskinateş, M., ve Felekoğlu, B. (2017). Development of flaw tolerant fiber reinforced cementitious composites with calcined kaolin. *Applied Clay Science*, 146, 423-431.
- Gu, P., Beaudoin, J. J., Quinn, E. G., & Myers, R. E. (1997). Early strength development and hydration of ordinary Portland cement/calcium aluminate

- cement pastes. *Advanced Cement Based Materials*, 6(2), 53-58.
- Gu, P., Fu, Y., & Beaudoin, J. J. (1994). A study of the hydration and setting behaviour of OPC-HAC pastes. *Cement and Concrete Research*, 24(4), 682-694.
- Gulgun, M. A. (1996). *Processing and microstructure of standard and modified macro-defect-free cements* [Doctoral dissertation]. University of Illinois at Urbana-Champaign.
- Gürsel, A. P. ve Meral, Ç. (2012). Türkiye’de Çimento Üretiminin Karşılaştırmalı Yaşam Döngüsü Analizi. 2. *Proje ve Yapım Yönetimi Kongresi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, 1-13.
- Hearn, N., Hooton, R. D., & Nokken, M. R. (2006). Pore structure, permeability and penetration resistance characteristics of concrete. In *Significance of tests and properties of concrete and concrete-making materials*. ASTM International.
- Hewlett, P. C. (2004). Calcium Aluminate Cements; Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. *Butterworth Heinmann, New Delhi, India*, 709-771.
- Hidalgo Lopez, A., García Calvo, J. L., García Olmo, J., Petit, S., & Alonso, M. C. (2008). Microstructural evolution of calcium aluminate cements hydration with silica fume and fly ash additions by scanning electron microscopy, and mid and near-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(4), 1258-1265.
- Hidalgo, A., García, J., Alonso, M., Fernández, L., & Andrade, C. (2009). Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly ash. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96(2), 335-345.
- Hidalgo, A., Petit, S., Garcia, J. L., Alonso, C., & Andrade, C. (2007). Microstructure of the system calcium aluminate cement-silica fume: application in waste immobilization. In *Studies in surface science and catalysis*. 170, 1617-1628. Elsevier.
- Ideker, J. H. (2008). *Early-age behavior of calcium aluminate cement systems* [Doctoral dissertation]. The University of Texas at Austin.
- Ishak, S. A., & Hashim, H. (2015). Low carbon measures for cement plant a review. *Journal of Cleaner Production*, 103, 260-274.
- Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., & Ideker, J. H. (2011). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41(12),

1232-1243.

- Kandemir, A. (2005). *Kendiliğinden yerleşen betonun kalıcılık özelliğinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karahan, O., Atış, C. D. ve Arı, K. (2011). Metakaolin ve silis dumanı içeren harçların aşınma direncinin karşılaştırılması. Kayseri.
- Karpuz, O. ve Akpınar, M. V. (2009). İnce Agrega Türünün Kaplama Betonunun Aşınma Direncine Etkisi. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(2), 1–8.
- Keskinateş M. (2022). *Çoklu çatlak davranışı gösteren farklı polimerik lifli çimento esaslı kompozitlerin mikromekanik tabanlı tasarımları ve kıyaslanması* [Doktora Tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Keskinateş, M. ve Felekoğlu, B. (2018). The influence of mineral additive type and water/binder ratio on matrix pHase rheology and multiple cracking potential of HTPP-ECC. *Construction and Building Materials*, 173, 508-519.
- Kırca, Ö. (2006). *Temperature effect on calcium aluminate cement based composite binders* [Doctoral dissertation]. Middle East Technical University, Ankara, Turkey.
- Kırca, Ö., Yaman, İ. Ö. ve Tokyay, M. (2013). Compressive strength development of Calcium aluminate cement–GGBFS blends. *Cement and Concrete Composites*, 35(1), 163-170.
- Klaus, S. R., Neubauer, J., & Goetz-Neunhoeffler, F. (2015). How to increase the hydration degree of CA — The influence of CA particle fineness. *Cement and Concrete Research*, 67, 11-20.
- Kutbay, I. (2008). *Genleşen tip inorganik bağlayıcılar (çimentolar)* [Doktora tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Lamberet, S. (2005). *Durability of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate* [Doctoral dissertation]. Federal Polytechnic School of Lausanne, 83–89.
- Lamour, V. R., Monteiro, P. M., Scrivener, K. L., & Fryda, H. (2001). Microscopic studies of the early hydration of calcium aluminate cements. In *CAC: calcium aluminate cements 2001 (Edinburgh, 16-19 July 2001)* (169-180).
- Land, G., & Stephan, D. (2012). The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Materials Science*, 47(2), 1011-1017.

- Letourneux, R., & Scrivener, K. (1999). The resistance of calcium aluminate cements to acid corrosion in wastewater applications. In *Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures* (275-283). Thomas Telford Publishing.
- Li, C., Li, J., Telesca, A., Marchon, D., Xu, K., Marroccoli, M., & Monteiro, P. J. (2021). Effect of polycarboxylate ether on the expansion of ye'elite hydration in the presence of anhydrite. *Cement and Concrete Research*, *140*, 106321.
- Litwinek, E., & Madej, D. (2020). Structure, microstructure and thermal stability characterizations of C_3AH_6 synthesized from different precursors through hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *139*(3), 1693-1706
- Lothenbach, B., Scrivener, K., & Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, *41*(12), 1244-1256.
- Lute, R. D. (2016). *Durability of calcium-aluminate based binders for rapid repair applications* [Doctoral dissertation]. The University of Texas at Austin.
- Macias, A., Kindness, A., & Glasser, F. P. (1996). Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55 C: chemical and pPhysical factors. *Journal of Materials Science*, *31*(9), 2279-2289.
- Mahjoubi, S., Barhemat, R., Guo, P., Meng, W., & Bao, Y. (2021). Prediction and multi-objective optimization of mechanical, economical and environmental properties for strain-hardening cementitious composites (SHCC) based on automated machine learning and metaheuristic algorithms. *Journal of Cleaner Production*, *329*, 129665.
- Majumdar, A. J., & Singh, B. (1992). Properties of some blended high-alumina cements. *Cement and Concrete Research*, *22*(6), 1101-1114.
- Majumdar, A. J., Singh, B., & Edmonds, R. N. (1990). Hydration of mixtures of 'Ciment Fondu' aluminous cement and granulated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, *20*(2), 197-208.
- Malhotra, V. M. (1999). Making concrete "greener" with fly ash. *Concrete International*, *21*(5), 61-66.
- Malvar, L. J., Cline, G. D., Burke, D. F., Rollings, R., Sherman, T. W., & Greene, J. L. (2002). Alkali-silica reaction mitigation: state of the art and recommendations. *Materials Journal*, *99*(5), 480-489.
- Mangabhai, R. J., & Glasser, F. P. (Eds.). (2001). *Calcium aluminate cements 2001*.

London: IOM communications.

- Marchand, J., Odler, I., & Skalny, J. P. (2001). *Sulfate attack on concrete*. CRC Press.
- Matusinovic, T., Vrbos, N., & Sipusic, J. (2005). Rapid setting and hardening calcium aluminate cement materials. *ZKG International*, 58(5), 72-79.
- Mehta, P. K. (1983). Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete - Another look. *Cement and Concrete Research*, 13(3), 401-406.
- Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2006). *Concrete: microstructure, properties, and materials*. McGraw-Hill. New York, USA.
- Mercury, J. R., Turrillas, X., De Aza, A. H., & Pena, P. (2006). Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO₂ at temperatures below 90°C. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(10), 2988-2997.
- Midgley, H. G. (1976). Quantitative determination of phases in high alumina cement clinkers by X-ray diffraction. *Cement and Concrete Research*, 6(2), 217-223.
- Midgley, H. G. (1990). High alumina cement in construction a future based on experience. In *Proc. Int. Symp. on Calcium Aluminate Cements*, ed. RJ Mangabhai (London, UK: Chapman and Hall, 1990) (1-14).
- Miller, D. G., & Manson, P. W. (1933). *Laboratory and field tests of concrete exposed to the action of sulphate waters* (No. 358). US Department of Agriculture.
- Moffatt, E. (2016). *Durability of rapid-set (ettringite-based) concrete* [Doctoral dissertation]. University of New Brunswick.
- Monteiro, J. M., Roesler, J., Kurtis, K. E., & Harvey, J. (2000). Accelerated test for measuring sulfate resistance of hydraulic cements for Caltrans LLPRS program.
- Monteiro, P. J. M., Wang, K., Sposito, G., Dos Santos, M. C., & de Andrade, W. P. (1997). Influence of mineral admixtures on the alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 27(12), 1899-1909.
- Moon, H. Y., Kim, H. S., & Choi, D. S. (2006). Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes. *Construction and Building Materials*, 20(9), 725-732.
- Mostafa, N. Y., & Brown, P. W. (2005). Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. *Thermochimica Acta*, 435(2), 162-167.

- Mostafa, N. Y., Zaki, Z. I., & Abd Elkader, O. H. (2012). Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature. *Cement and Concrete Composites*, 34(10), 1187-1193.
- Negrao, L. B. A. (2022). *Production of CO₂-reduced eco-cements using bauxite-mining overburden Belterra Clay and bauxite washing residue from Brazilian Amazon* [Doctoral dissertation]. Martin-Luther-University.
- Neville, A. (1975). *High Alumina Cement Concrete*. John Wiley and Sons Publications. New York.
- Odler, I. (2000). *Special Inorganic Cements*. E and FN Spon Publication. New York.
- Okoronkwo, M. U., & Glasser, F. P. (2016). Stability of strätlingite in the CASH system. *Materials and Structures*, 49(10), 4305-4318.
- Oltulu, M. ve Şahin, R. (2014). Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders. *Construction and Building Materials*, 53, 658-664.
- Orhon, A. V. ve Altın, M. (2012). Beton Yapıların Karbon Ayak İzi. *Sürdürülebilir Yapı Tasarımı Ulusal Konferansı, Bornova*, 12-13.
- Pacewska, B., Nowacka, M., Wilińska, I., Kubissa, W., & Antonovich, V. (2011). Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 129-140.
- Pacewska, B., & Nowacka, M. (2014). Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(2), 653-660.
- Pacewska, B., Wilińska, I., & Nowacka, M. (2011). Studies on the influence of different fly ashes and Portland cement on early hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(3), 859-868.
- Pöllmann, H. (2012). Calcium aluminate cements – raw materials, differences, hydration and properties. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 74(1), 1-82.
- Quillin, K., Osborne, G., Majumdar, A., & Singh, B. (2001). Effects of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes. *Cement and Concrete Research*, 31(4), 627-632.

- Ramlochan, T., Thomas, M., & Gruber, K. A. (2000). The effect of metakaolin on alkali-silica reaction in concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(3), 339-344.
- Rashid, S., Barnes, P., & Turrillas, X. (1992). The rapid conversion of calcium Aluminate cement hydrates, as revealed by synchrotron energy-dispersive diffraction. *Advances in cement research*, 4(14), 61-67.
- Rigby, S. P., Fletcher, R. S., & Riley, S. N. (2004). Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science*, 59(1), 41-51.
- Robson, T. D. (1962). *High Alumina Cements and Concretes*. John Wiley & Sons Ins.
- Romero, L., Blanco-Varela, M. T., Palomo, A., Puertas, F., & Vazquez, T. (1997). Activation of blast furnace slag/high alumina cement pastes: mechanical and microstructural evolution. *Proceedings of 10th ICCA*.
- Santacruz, I., Torre, Á. G. D. L., Álvarez-Pinazo, G., Cabeza, A., Cuesta, A., Sanz, J., & Aranda, M. A. G. (2016). Structure of stratlingite and effect of hydration methodology on microstructure. *Advances in Cement Research*, 28(1), 13-22.
- Saucier, F., Scrivener, K. L., Gaudry, J. L., & Helard, L. (2001). Calcium aluminates cement based concretes for hydraulic structures: resistance to erosion, abrasion & cavitation. In *Proceedings of the Third International Conference Under Severe Conditions, University of British Columbia, Vancouver (1562-1569)*.
- Scheinherrová, L., & Trník, A. (2017). Hydration of calcium aluminate cement determined by thermal analysis. In *AIP Conference Proceedings (1866, 1, 040034)*. AIP Publishing LLC.
- Scrivener K.L. (1998). Calcium aluminate cements. In: *P.C. Hewlett (Ed.), LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed., Arnold, London, 709-778.
- Scrivener, K. L. (2001). Historical and present day applications of calcium aluminate cements. In *CAC: calcium aluminate cements 2001 (Edinburgh, 16-19 July 2001) (3-23)*.
- Scrivener, K. L. (2003). High-performance concretes from calcium aluminate cements in *Advanced Concrete Technology*, 1215-1223.
- Scrivener, K. L. (2008). 100 years of calcium aluminate cements. In *Calcium Aluminate Cements Proceedings of the Centenary Conference*.

- Scrivener, K. L., & Capmas, A. (1998). Lea's chemistry of cement and concrete. In *Calcium Aluminate Cements*, 69.
- Scrivener, K., & Capmas, A. (2003). Calcium aluminate cements. In *Advanced concrete technology*, 1-31.
- Scrivener, K. L., Bentur, A., & Pratt, P. L. (1988). Quantitative characterization of the transition zone in high strength concretes. *Advances in Cement Research*, 1(4), 230-237.
- Scrivener, K. L., Cabiron, J. L., & Letourneux, R. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1215-1223.
- Seo, J., Nawaz, A., Jang, J. G., & Lee, H. K. (2022). Modifications in hydration kinetics and characteristics of calcium aluminate cement upon blending with calcium sulfoaluminate cement. *Construction and Building Materials*, 342, 127958.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D., & Yang, R. (1999). Calcium sulfoaluminate cements—low-energy cements, special cements or what. *Advances in Cement Research*, 11(1), 3-13.
- Shiri, S., Abbasi, M. H., Monshi, A., & Karimzadeh, F. (2014). A study on mechanical and pPhysical properties of monocalcium aluminate cement reinforced with nano-SiO₂ particles. *Composites Part B: Engineering*, 56, 30-33.
- Singh, B., & Majumdar, A. J. (1992). The hydration of calcium dialuminate and its mixtures containing slag. *Cement and Concrete Research*, 22(6), 1019-1026.
- Skalny, J. P., Marchand, J., & Odler, I. (2002). Sulfate attack. *Sulfate attack on concrete*, 43-126.
- Smith, A., Chotard, T., Gimet-Breart, N., & Fargeot, D. (2002). Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(12), 1947-1958.
- Son, H. M., Park, S. M., Jang, J. G., & Lee, H. K. (2018). Effect of nano-silica on hydration and conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, 169, 819-825.

- Son, H. M., Park, S., Kim, H. Y., Seo, J. H., & Lee, H. K. (2019). Effect of CaSO₄ on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*, 224, 40-47.
- Sorrentino, F. (1995). Mechanisms of hydration of calcium aluminate cements. *Materials science of concrete*, 6, 41-90.
- Sorrentino, F., & Damidot, D. (2014). Mineralogy of a 90 year old structure “Le tunnel des valois”. In *Calcium aluminate cements Proceedings of the international conference* (pp. 535-544).
- Standard EN 14647. (2007). *Calcium aluminate cement—Composition, specifications and conformity criteria*.
- Sucu, M. ve Delibaş, T. (2015). Kalsiyum Alüminat Çimentosu Bazlı Tamir Betonları. *Hazır Beton*, 88-94.
- Şengül, K. (2018). *Influence of perlite addition on the strength development and thermal stability of calcium aluminate cement mortars* [Master's thesis]. Middle East Technical University).
- Şengül, K., & Erdoğan, S. T. (2021). Influence of ground perlite on the hydration and strength development of calcium aluminate cement mortars. *Construction and Building Materials*, 266, 120943.
- Şimşek, O., Aruntaş, H. Y., Demir, İ., Yaprak, H. ve Yazıcıoğlu, S. (2022). Investigation of the Effect of Seawater and Sulfate on the Properties of Cementitious Composites Containing Silica Fume. *Silicon*, 14(2), 663-675.
- Taylor, H. F. W. (1990). *Cement Chemistry*. Academic Press, London, 319-323.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry* (2, 459). London: Thomas Telford.
- Tekin, İ. (2010). *Sülfat Etkisine Maruz Farklı Çimento Harçlarındaki Makro Boşluk Yapısı Gelişiminin Bilgisayarlı Tomografi Yöntemi ile İncelenmesi* [Doktora Tezi]. Gazi Üniversitesi.
- Tekin, İ., Bolat, H., Çullu, M., & Subaşı, S. (2011). Çimentolu sistemlerde porozite analizi. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2), 31-39.
- Torréns-Martín, D., Fernández-Carrasco, L., & Blanco-Varela, M. T. (2013). Conduction calorimetric studies of ternary binders based on Portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulphate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(2), 799-807.

- TS EN 14157. (2017). *Doğal taşlar - Deney yöntemleri - Aşınma direncinin tayini*
Ankara.
- Tuyan, M., Soykan, K. S., Namal, İ. ve Çakır, Ö. A. (2020). Mineral katkı içeren kalsiyum alüminat çimento esaslı harçların mekanik, dayanıklılık, termal ve içyapı özelliklerinin araştırılması. *Politeknik Dergisi*, 23(2), 311-320.
- Türedi, G., Keskin, Ö. K. ve Keskin, S. B. (2020). Self-compacting mortar production by using calcium aluminate cement. *Mugla journal of science and technology*, 6(2), 18-27.
- Ukrainczyk, N., Matusinović, T., & Šipušić, J. (2008). Microstructural Model of Calcium Aluminate Cement Hydration. In *Minerals To Materials Conference-M2M08 Bridging the Gap Between Minerals and Materials*.
- Van Heerden, D., Fryda, H. & Saucier, F. (2005). Elements for effective design of abrasion resistant concretes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 105(11), 771-781.
- Wang, Z., Sun, Y., Zhang, S., & Wang, Y. (2019). Effect of sodium silicate on Portland cement/calcium aluminate cement/gypsum rich-water system: strength and microstructure. *RSC Advances*, 9(18), 9993-10003.
- Westerholm, M., Lagerblad, B., & Forssberg, E. (2007). Rheological properties of micromortars containing fines from manufactured aggregates. *Materials and Structures*, 40(6), 615-625.
- Winnefeld, F., & Lothenbach, B. (2010). Hydration of calcium sulfoaluminate cements—Experimental findings and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1239-1247.
- Wu, M., Zhang, Y., Ji, Y., Liu, G., Liu, C., She, W., & Sun, W. (2018). Reducing environmental impacts and carbon emissions: Study of effects of superfine cement particles on blended cement containing high volume mineral admixtures. *Journal of Cleaner Production*, 196, 358-369.
- Xi, Y., Siemer, D. D., & Scheetz, B. E. (1997). Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 75-82.
- Xu, L., Wang, P., & Zhang, G. (2012). Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at

- lower temperatures. *Construction and Building Materials*, 31, 347-352.
- Xu, L., Wu, K., Rößler, C., Wang, P., & Ludwig, H. M. (2017). Influence of curing temperatures on the hydration of calcium aluminate cement/Portland cement/calcium sulfate blends. *Cement and Concrete Composites*, 80, 298-306.
- Yaman, İ. Ö. (12 Ağustos 2019). *Farklı bağlayıcıların kalsiyum alüminat çimentosu esaslı harçlar üzerindeki etkileri*. Huffpost. <https://docplayer.biz.tr/11825387-Farkli-baglayicilarin-kalsiyum-aluminat-cimentosu-esasli-harclar-uzerindeki-etkileri-prof-dr-ismail-ozgur-yaman.html>.
- Yang, H. J., Ann, K. Y., & Jung, M. S. (2019). Development of strength for calcium aluminate cement mortars blended with GGBS. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019. 1-12
- Zapata, J. F., Azevedo, A., Fontes, C., Monteiro, S. N., & Colorado, H. A. (2022). Environmental impact and sustainability of calcium aluminate cements. *Sustainability*, 14(5), 2751.
- Zapata, J. F., Colorado, H. A., & Gomez, M. A. (2020). Effect of high temperature and additions of silica on the microstructure and properties of calcium aluminate cement pastes. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 9(6), 323-349.
- Zhang, B. (1998). Relationship between pore structure and mechanical properties of ordinary concrete under bending fatigue. *Cement and Concrete Research*, 28(5), 699-711.
- Zhang, S., Xu, X., Memon, S. A., Dong, Z., Li, D. ve Cui, H. (2018). Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar. *Construction and Building Materials*, 167, 253–262.
- Zhou, Q., & Glasser, F. P. (2001). Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C. *Cement and Concrete Research*, 31(9), 1333-1339